

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. J.-H. RUSSENBERGER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES FAUSSES SOLUTIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juillet 1907 devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,	<i>Président.</i>
HALLER,	} <i>Examineurs.</i>
PERRIN,	

PARIS

LIBRAIRIES-IMPRIMERIES RÉUNIES

MOTTEROZ ET MARTINET, DIRECTEURS

7, rue Saint-Benoît, 7

—
1907

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

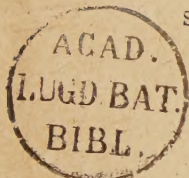
PAR

M. J.-H. RUSSENBERGER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES FAUSSES SOLUTIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juillet 1907 devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*
HALLER, }
PERRIN, } *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIES-IMPRIMERIES RÉUNIES

MOTTEROZ ET MARTINET, DIRECTEURS

7, rue Saint-Benoît, 7

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Professeur*. Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { L. TROOST.
Ch. WOLF.
J. RIBAN.

LIPPMANN. Physique.
BOUTY. Physique.
BOUSSINESQ. Phys. mathém. et calcul des probabilités.
PICARD. Analyse supérieure et algèbre supérieure.
H. POINCARÉ. Astronomie mathém. et mécanique céleste.
Y. DELAGE. Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
G. BONNIER. Botanique.
DASTRE. Physiologie.
DITTE. Chimie.
GIARD. Zoologie, Évolution des êtres organisés.
KENIGS. Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN. Géographie physique.
GOURSAT. Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN. Histologie.
PELLAT. Physique.
HALLER. Chimie organique.
JOANNIS. Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET. Physique.
WALLERANT. Minéralogie.
ANDOYER. Astronomie physique.
PAINLEVÉ. Mathématiques générales.
HAUG. Géologie.
TANNERY. Calcul différentiel et calcul intégral.
RAFFY. Application de l'analyse à la géométrie.
HOUSSAY. Zoologie.
N. Chimie biologique.
N. Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
N. Physique.
N. Chimie.

Professeurs..... {
PUISÉUX. Mécanique et astronomie.
LEDUC. Physique.
HADAMARD. Calcul différentiel et calcul intégral.
MATRUCHOT. Botanique.
MICHEL. Minéralogie.
DAGUILLON. Botanique.
BOUVEAULT. Chimie organique.
BOREL. Théorie des fonctions.
G. PRUVOT. Anatomie comparée.
CAULLERY. Évolution des êtres organisés,

Secrétaire..... A. GUILLET.

A MES CHERS PARENTS

A M. J. PERRIN

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

A M. PH.-A. GUYE

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LES

FAUSSES SOLUTIONS

Ce travail est divisé en deux parties.

Dans la première on trouvera un exposé sommaire de nos connaissances actuelles sur les fausses solutions.

Dans la deuxième partie sont décrits les méthodes et résultats expérimentaux qui constituent le but principal de ce travail.

Les expériences ont été commencées dans le laboratoire de chimie-physique de l'Université de Paris; j'exprime ici ma profonde reconnaissance à M. J. Perrin, directeur de ce laboratoire, pour la grande liberté qu'il m'a accordée et les précieuses indications qu'il m'a données.

J'ai terminé la partie expérimentale pendant le semestre d'hiver 1904-1905 au laboratoire de chimie-physique de Genève, directeur M. Ph.-A. Guye, auquel j'adresse mes vifs remerciements pour les grandes facilités qu'il m'a accordées.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à M. Bouty, directeur du laboratoire de physique de la Sorbonne, et à

M. C.-E. Guye, directeur du laboratoire de physique à l'Université de Genève, qui ont eu l'obligeance de mettre leur bibliothèque à ma disposition, et particulièrement à M. R. Chodat, doyen de la Faculté des Sciences de Genève, qui m'a gracieusement permis de faire diverses expériences dans son laboratoire, et m'a facilité mes recherches bibliographiques.

Enfin je dois beaucoup aux causeries que j'ai eues, soit avec MM. les professeurs que je viens de citer, soit avec mes camarades et amis de laboratoires; à tous vont mes sentiments de vive reconnaissance.

INTRODUCTION

I

APERÇU HISTORIQUE ET PRINCIPALES DÉFINITIONS

Les substances dont il sera parlé dans ce travail présentent un ensemble de propriétés expérimentales nettement caractérisées.

Les termes employés jusqu'ici pour désigner ces substances et ces phénomènes s'appliquaient aussi à des substances ou à des phénomènes beaucoup moins bien caractérisés, soit parce qu'on ne connaissait pas encore de méthode pour déceler ces caractères, soit que ces caractères fussent absents.

Notre premier soin sera donc de définir aussi exactement que nous le permet l'état actuel de nos connaissances, les substances dont nous aurons à nous occuper, et les phénomènes qui caractérisent ces substances.

I. DÉFINITIONS. — *Nous appellerons MICELLES des particules de substances caractérisées par le fait qu'elles peuvent rester en suspension dans un liquide malgré l'action de la pesanteur.*

Les micelles se composent : d'un *noyau* de substance insoluble, et d'un *revêtement* entourant ce noyau.

Nous appellerons FAUSSES SOLUTIONS les liquides qui contiennent des micelles.

Les fausses solutions se distinguent les unes des autres par les caractères particuliers de leurs micelles et les carac-

tères particuliers de leur liquide intermicellaire; elles n'ont de commun entre elles que les propriétés fondamentales, dont nous parlerons plus loin, qui permettent aux micelles de rester indéfiniment en suspension.

La plupart des auteurs ont donné et donnent encore aux fausses solutions telles que nous venons de les définir, le nom de « solutions colloïdales ». En outre, ces mêmes auteurs indiquent en général que les propriétés fondamentales des « colloïdes » (substances qui étant dissoutes donnent des solutions colloïdales) sont :

1^o Un faible pouvoir de diffusion dans leur « solvant »;

2^o De ne pouvoir traverser une membrane semi-perméable (par exemple, en parchemin).

Un court aperçu historique nous montrera que ces expressions et définitions, suffisantes autrefois, ne le sont plus aujourd'hui, et risquent de donner au lecteur une idée erronée de la constitution des fausses solutions.

Ces expressions ne seront plus utilisées dans le cours de ce travail, mais il était indispensable de les signaler à cause du grand nombre d'auteurs qui les ont employées, les emploient encore, et dont les travaux remarquables doivent constamment être consultés.

II. DE L'ORIGINE DU MOT COLLOÏDE. — Le premier auteur qui ait parlé de colloïdes et de solutions colloïdales est Graham (1). En étudiant la diffusion de certaines substances dans leur solvant, Graham avait constaté les notables différences de propriétés entre les corps étudiés, si bien qu'il fut conduit à les classer en deux grandes catégories. Les uns, tels que : les gommes, la gélatine, l'amidon, l'albumine, diffusent lentement, ne traversent pas une paroi de parchemin, et, desséchés, présentent un aspect vitreux, amorphe; les autres, tels que : le sucre de canne, le sel marin, diffusent au contraire avec rapidité, traversent une paroi de parchemin, et,

(1) *Philosophical Transactions*, 1861, p. 183.

desséchés, déposent des cristaux réguliers. Parlant alors de la première catégorie, il s'exprime à peu près en ces termes :

« Comme la gélatine paraît en être le type, je propose de désigner les substances de cette classe par le terme de *colloïdes* et de parler de leur forme particulière d'agrégation comme d'un *état colloïdal de la matière*. A l'état colloïdal est opposé l'*état cristalloïde*; les substances affectant cette dernière forme seront classées comme *cristalloïdes*. La distinction est sans doute due à la constitution moléculaire intime. »

Les termes : *hydrosol*, *alcoosol*, *glycérosol*, *sulfosol*, etc., ont été employés par Graham, pour désigner les « solutions » des « colloïdes » dans l'eau, l'alcool, la glycérine, l'acide sulfurique, etc., et ceux d'*hydrogel*, *alcoogel*, *glycérogel*, etc., pour désigner les mêmes « colloïdes » séparés de leur « solvant » par floculation.

III. LES SUSPENSIONS DE FARADAY. — Vers la même époque, Faraday (1) avait obtenu ce qu'il appelait des *suspensions* d'or métallique dans l'eau. Puis lui-même et ses successeurs ont obtenu des *suspensions* de divers métaux, de sulfures, d'hydrates, etc., qui depuis lors, à cause de leurs propriétés communes avec les « solutions colloïdales » de Graham, ont été et sont encore appelées par beaucoup d'auteurs des *solutions colloïdales*.

IV. ORIGINE DU MOT MICELLE (*l'hypothèse de Naegeli*). — Un peu plus tard, en 1877, un botaniste, pour expliquer le phénomène de croissance des grains d'amidon dans les végétaux, émit l'*hypothèse* que le liquide nourricier devait contenir en *suspension* (et non en *solution*) de petites parcelles d'amidon.

Naegeli inclinait à croire que ces parcelles avaient une structure cristalline avant même que de constituer un grain d'amidon; cependant, s'il était certain de la présence de ces

(1) *Pogg's Ann.*, 101, 313 (1857).

parcelles, il était moins affirmatif au sujet de leur structure. Peu au courant, semble-t-il, des termes alors déjà employés en chimie, il nomma d'abord ces parcelles des molécules (1), puis leur donna le nom de *micelles* (2), diminutif du mot latin *mica*, signifiant parcelle, parce que, dit-il ailleurs (3), ce terme ne préjuge rien sur leur constitution intime. (C'est en définitive l'équivalent du vieux mot français « miette ».)

Petit à petit les botanistes prirent l'habitude de désigner sous le nom de micelles toutes les parcelles hypothétiques qu'ils supposaient exister dans des « solutions » analogues au liquide nourricier des grains d'amidon; or les caractères de ces solutions étaient justement aussi ceux des « solutions colloïdales ».

V. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE INDIRECTE. — L'hypothèse de Naegeli, utile aux botanistes (ou peut-être l'hypothèse de Faraday encore peu féconde en chimie), parvint enfin aux oreilles des chimistes et des physiciens dont les avis furent partagés et dont les discussions à ce sujet se prolongèrent fort longtemps (4); les uns, influencés surtout par les termes de Graham, contestèrent cette hypothèse, les autres l'adoptèrent et cherchèrent à convaincre leurs contradicteurs par une vérification expérimentale.

On sait en effet qu'un rayon lumineux traversant une chambre, n'est visible que s'il est arrêté par des poussières

(1) Naegeli et Schwendener, *Das Microscop*, p. 354.

(2) *Loc. cit.*, p. 424.

(3) Nach langem Ueberlegen (wobei Nahmen die auf Krystallähnlichkeit oder Zusammenordnung Bezug hatten, verworfen wurden), entschied ich mich für die ganz ungelehrte Benennung Micell (diminutif von Mica : Krumme) weil sie nichts präjudiciert und sich für alle Zusammensetzungen eignet. (Naegeli, *Theorie der Gährung*, p. 124, Munich, 1879).

(4) Voyez par exemple les discussions qui se poursuivirent entre M. Zsigmondy et MM. Stoeckl et Vanino dans les *Zeitschrift für Physik. Ch.*, jusqu'en 1898, 1899 et 1900.

Naegeli n'y est pas cité, mais il est évident qu'il s'agit en réalité de son hypothèse. Fait curieux, son adversaire le plus irréductible était alors précisément celui qui, trois ans plus tard, devait faire la justification expérimentale irréfutable de son hypothèse.

en suspension dans cette chambre. Or tout rayon lumineux s'aperçoit lorsqu'il traverse une « solution colloïdale ».

Il y a plus, la lumière ainsi diffusée est polarisée dans le plan du rayon incident et de l'œil de l'observateur, absolument comme elle l'est dans le cas d'un rayon arrêté par des poussières (1) : il semblait donc logique d'admettre que les liquides présentant ce phénomène (2) contenaient des micelles comme les avait définis Naegeli; c'est-à-dire des parcelles en suspension dans un liquide, *parcelles sur la constitution desquelles il n'était fait aucune hypothèse.*

VI. VÉRIFICATION DIRECTE. — D'ailleurs, en 1892, Picton publie qu'il a vu au microscope des particules dans des fausses solutions de sulfure d'arsenic, et de sulfure de mercure, et il en tire les conclusions suivantes :

« A l'une des extrémités de la série, nous avons des pseudo-solutions dans lesquelles on perçoit, à l'aide d'un microscope puissant, une foule de petites particules suspendues, animées d'un mouvement brownien rapide; à l'autre extrémité, nous avons une solution qui ne laisse rien soupçonner de sa constitution lorsqu'on l'examine au microscope, qui se diffuse dans l'eau plus ou moins à la façon des vraies solutions, mais qui même en solution excessivement diluée révèle sa constitution lorsque la solution est traversée par un faisceau lumineux. Dans ce cas, en effet, les rayons sont diffusés par les particules qui ne sont pas trop petites pour cela. »

A cette époque, ces déductions, tirées d'une vérification expérimentale directe, dans un cas particulier, pouvaient peut-être n'être considérées comme rigoureuses que pour les

(1) Ce phénomène, connu sous le nom de *Réaction de Tyndall*, a quelquefois été proposé depuis pour définir les « colloïdes ».

(2) Un rayon lumineux est visible aussi lorsqu'il traverse une solution fluorescente, mais dans ce cas la lumière « diffusée » n'est pas polarisée; le phénomène ne se produit pas du reste lorsqu'on intercepte les rayons éclairants violets, bleus, etc., par un verre rouge, enfin la solution fluorescente n'est éclairée qu'à l'endroit où pénètrent les rayons lumineux, et non sur tout le parcours de ceux-ci.

fausses solutions de sulfure d'arsenic ou de mercure. Elles semblent d'ailleurs être restées fort ignorées (1).

VII. VÉRIFICATION DIRECTE DANS TOUS LES CAS. — Enfin, dès 1903, grâce à la méthode de MM. H. Siedentopf et

OBSERVATION DIRECTE AU MICROSCOPE. MÉTHODE HABITUELLE,
ÉCLAIRAGE A FOND CLAIR.

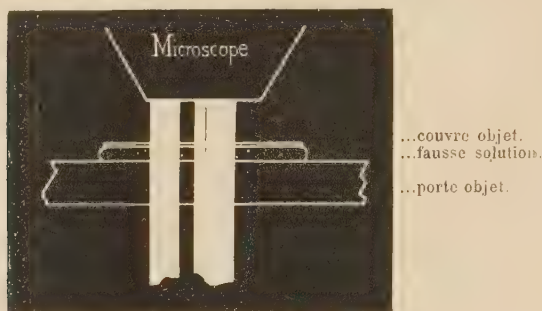


Fig. 1.

En employant cette méthode, l'observateur est ébloui par les rayons éclairant la préparation, et il n'aperçoit pas (ou difficilement) le micelle, celui-ci étant placé entre la source des rayons lumineux et l'œil de l'observateur. L'ombre du micelle pourrait être trop petite ($0,2$ à $0,3\mu$) pour être vue, elle est en tous cas trop fugitive et trop peu intense, pour être remarquée sur un fond si clair.

R. Zsigmondy (2) et à son heureuse modification par MM. Cotton et Mouton (3), on a pu constater au microscope dans toutes les fausses solutions étudiées jusqu'ici la présence de petites

(1) A l'exception de Spring qui a abandonné depuis lors l'expression « colloïde » dont il s'était servi en 1897 (*Bull. de la Soc. de Chimie*), les *physiciens* ou *chimistes* ne semblent guère s'être préoccupés des conséquences des observations de Picton. En effet, on a continué à appeler ces liquides des « solutions colloïdales » et à les étudier comme s'ils possédaient les propriétés des vraies solutions, en se montrant surpris lorsque les résultats n'étaient pas conformes à ce que l'on espérait. Enfin, dès que la constitution des fausses solutions a été indiscutablement établie, on a dit, et répété maintes fois, que les micelles étaient en tous cas plus petits que $0,3\mu$, limite de visibilité du microscope : « puisqu'on ne les voyait qu'à l'aide des dispositifs que nous allons décrire ». On oublie que Picton les avait vus sans ces dispositifs.

(2) *Annalen der Physik*, 1903, X, p. 1 à 29.

(3) *Comptes rendus*, 1903.

ÉCLAIRAGE A FOND SOMBRE. PRINCIPE DE LA MÉTHODE, DISPOSITIF
DE MM. SIEDENTOFF ET ZSIGMONDY.

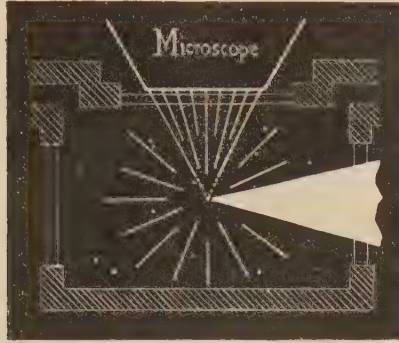


FIG. 2.

Les micelles placés dans une cellule *ad hoc* sont éclairés par des rayons lumineux arrivant latéralement; aucun rayon ne pénètre dans le microscope s'il n'a été réfléchi, réfracté ou diffracté par un micelle. Le micelle apparaît dans le microscope, brillant sur un fond sombre, et serait perçu même s'il était plus petit que $0,2\mu$.

MODIFICATION DU DISPOSITIF PRÉCÉDENT PAR MM. COTTON ET MOUTON.

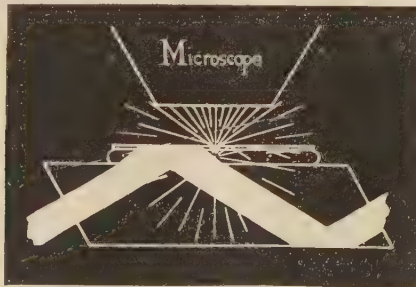


FIG. 3.

Au lieu d'être placés dans une cellule, les micelles se trouvent sur un prisme à double réflexion totale. Seuls certains rayons réfléchis, réfractés ou diffractés par les micelles, peuvent ne pas être éliminés par réflexion totale en même temps que les rayons éclairants; le dispositif est plus simple, nécessite moins de liquide, mais ne permet pas l'emploi d'un objectif à immersion, parce que celui-ci empêcherait la réflexion totale (qui éliminait les rayons éclairants) de se produire.

parcelles qui ne sont pas, optiquement parlant, identiques au liquide qui les supporte (1).

Le doute n'était plus possible, aussi plusieurs auteurs ont-ils cessé dès lors d'indiquer comme étant indispensables pour définir un « colloïde » les deux propriétés qui jusqu'ici semblent avoir dû être les plus précieuses pour cet objet. Ces deux propriétés : celle de diffuser lentement dans l'eau et celle de ne pas traverser les parois semi-perméables, sont en effet assez caractéristiques chez ces substances (2).

Certains auteurs parmi les plus avancés, ont indiqué dès lors comme caractère fondamental de leurs « solutions colloïdales », soit l'hétérogénéité optique, soit la structure micellaire; enfin on a commencé à signaler comme propriété générale des substances susceptibles d'être amenées à « l'état colloïdal » l'insolubilité de ces substances (3).

On a d'ailleurs fait remarquer que les deux propriétés considérées jusqu'alors comme critérium ne pouvaient dans certains cas établir si une substance était un « colloïde » ou un « cristalloïde », puisque : d'une part, certains « colloïdes » ont une vitesse de diffusion relativement assez grande, et que, d'autre part, il existe soit des parois semi-perméables laissant passer des « colloïdes », soit d'autres parois arrêtant certains « cristalloïdes ».

(1) Ignorant les travaux de Naegeli, certains auteurs ont donné à ces parcelles le nom de « granules ». A ce nom j'ai préféré celui de « micelle » parce que celui-ci est le premier en date, et en outre parce que le mot « granule » a d'autres significations.

(2) Of all the properties of liquid colloids, their slow diffusion in water and their arrest by colloidal septa, are most serviceable in distinguishing them from cristalloids (Graham, *Philos. Trans.*, 1861, p. 433).

(3) Voyez : 1° S. Posternak, *Ann. de l'Institut Pasteur*, 1901, p. 83, qui déjà avant la démonstration de MM. Siedentopf et Zsigmondy donne une définition des « solutions colloïdales », « faisant entrer dans le groupe des « colloïdes » tous les corps insolubles dans l'eau, sans exception ». — 2° M. J. Duclaux dit (Thèse, p. 42, 1904) : « Il suffit de jeter les yeux sur une liste de ces corps pour voir qu'aucun d'eux n'est soluble au sens ordinaire du mot ». Et il ajoute en note : « Le mot de *Solution* colloïdale ne doit pas faire illusion; il n'y a pas, comme nous l'avons vu, de solution réelle. Il est fâcheux que le même mot représente des états aussi dissemblables ». — 3° J. Perrin, *Journal de Chimie physique*, III, p. 63, 1905.

VIII. CONCLUSIONS. — Il est dès maintenant facile de comprendre pourquoi nous avons choisi les expressions et définitions qui se trouvent en tête de ce travail.

Utilisé par Linder et Picton, puis plus tard par Spring, le terme *fausse solution* qui malheureusement semble depuis lors être presque tombé dans l'oubli, nous a paru convenir aux liquides que vous avons étudiés; liquides transparents, d'aspect homogène et contenant des particules insolubles qui restent en suspension.

De même, l'expression *micelle*, proposée par Naegeli pour désigner de très petites particules en suspension dans un liquide, nous a paru la plus apte à désigner les particules des fausses solutions.

Quant aux termes *colloïdes* et *solutions colloïdales*, nous éviterons le plus possible de les employer dans cet exposé; ils ne rappellent en effet qu'une analogie souvent douteuse entre ces substances et la colle de poisson.

Le premier d'ailleurs a été appliqué à tant de substances diverses qu'il a perdu toute précision et qu'il est devenu souvent synonyme d'amorphe. Le second risque surtout de faire perdre au chercheur, même très bien documenté, le bénéfice des plus récentes découvertes en le laissant insidieusement penser à des propriétés qui n'appartiennent qu'aux solutions vraies, et lui faisant oublier que la propriété fondamentale d'une « solution colloïdale » est de n'être pas une « solution » au sens habituel du mot. C'est ainsi qu'il a orienté et oriente encore quelquefois les recherches dans une direction où elles restent stériles.

En ce qui concerne le choix de notre définition des micelles et des fausses solutions, nous nous contenterons d'indiquer ici que l'on peut démontrer :

1^o Que les micelles des liquides étudiés ci-dessous ne doivent leur propriété de rester en suspension dans le liquide intermicellaire qu'à un petit nombre de propriétés fondamentales;

2° Que ces propriétés fondamentales sont :

L'insolubilité des noyaux des micelles,

La petitesse de ces noyaux,

La conductibilité électrique du liquide intermicellaire (1);

3° Que ces propriétés fondamentales suffisent pour expliquer tous les phénomènes que nous avons observés sur ces liquides : Mouvement brownien, Composition chimique des micelles, Action catalytique; Diffusion, Dialyse, Filtration; Propriétés négatives, telles que : l'absence de saveur, d'affinité chimique, de combinaison chimique selon la loi de Proust, absence ou faible variation des abaissements cryoscopique, ébulloscopique, pression osmotique, conductivité électrique, etc.;

Que ces propriétés suffisent encore à expliquer les phénomènes que l'on provoque lorsqu'on soumet les fausses solutions à l'action d'agents physiques et chimiques, telles que les phénomènes de déplacement des micelles dans un champ électrique, floculation, etc.

IX. REMARQUE SUR LES TERMES « COAGULATION, FLOCCULATION, PRÉCIPITATION ». — Il convient d'envisager encore un phénomène assez caractéristique chez les fausses solutions pour avoir été utilisé parfois comme définition de celles-ci. Nous ne l'envisageons cependant pas à ce point de vue, car, aussi bien que les phénomènes de diffusion et de dialyse (2), il ne doit être considéré que comme une conséquence des propriétés fondamentales des fausses solutions.

C'est du phénomène de la séparation des micelles d'avec le liquide intermicellaire que nous voulons parler. Il a reçu depuis Graham diverses appellations; la plupart des chimistes y voyaient une *précipitation*, les biologistes une *coagulation*; enfin on l'a parfois aussi appelé *floculation*.

(1) Il existe entre ces diverses propriétés des relations limitatives; c'est-à-dire, par exemple, que la conductivité du liquide intermicellaire ne peut dépasser certaines limites dépendant de la grosseur des noyaux insolubles.

(2) On appelle *dialyse* la séparation des substances « colloïdes » et « cristalloïdes » effectuée grâce à la diffusion de ces dernières au travers d'un diaphragme « colloïde ».

Avant d'examiner ces différents termes, il importe d'indiquer que le phénomène peut se présenter sous des formes variées; c'est ce qui explique jusqu'à un certain point la diversité de ces appellations, mais ne justifie pas la généralisation de chacune.

Ainsi, par l'addition de présure, la caséine du lait se dépose sous forme d'une masse d'aspect bien homogène, tandis que par addition d'un électrolyte, par exemple l'acide chlorhydrique, la même caséine s'amassera en flocons séparés les uns des autres et inutilisables pour la fabrication du fromage.

De même, dans certains cas de dialyse du chlorure ferrique, j'ai obtenu accidentellement au fond du dialyseur une gelée homogène d'« hydrate de fer », parfois séparée du dissolvant primitif du chlorure ferrique, parfois formant avec lui une masse compacte qui ne se désagrégeait que par agitation.

Le plus souvent, cependant, une impureté accidentelle, ou un électrolyte introduit volontairement, produisait dans la fausse solution un amas de flocons de diverses grandeurs, nettement séparés les uns des autres. Ce phénomène, le seul dont je me sois occupé dans mes expériences, s'observe généralement de la façon suivante. — A une fausse solution limpide on ajoute progressivement des quantités croissantes d'électrolyte; le liquide, qui d'abord reste transparent, se trouble brusquement pour une concentration donnée de l'électrolyte; les flocons se rassemblent et se déposent suivant leur densité, soit au fond, soit à la surface du liquide.

Je désignerai ce phénomène seul (1) par l'expression *floculation*, j'appellerai *flocons* les amas distincts formés de micelles, et *floculat* la masse totale des flocons formés dans une *floculation*.

Floculer et *floculation* se comprennent aisément, *point de floculation* et *pouvoir floculateur* seront définis ultérieurement avec plus de précision.

J'abandonnerai le terme *coaguler* beaucoup trop général; certains auteurs l'emploient même pour désigner le phénomène de « prise » des gelées par refroidissement, gelées élastiques de gélatine par exemple, qui se liquéfient de nouveau par simple élévation de température (2). En outre, j'aurais été obligé dans

(1) Je n'ai pas à définir ici les autres phénomènes, je me contenterai d'indiquer que le terme *coagulation* qui leur est en général indistinctement appliqué, est loin de satisfaire aux exigences d'un langage intuitif et précis.

(2) M. J. Duclaux en fait la remarque dans sa Thèse (page 20), il dit :

« Il est nécessaire de distinguer deux espèces de coagulation, qui n'ont entre elles rien de commun, bien qu'elles soient confondues sous un nom

ce cas d'employer le terme *coagulum*, lequel a deux significations encore plus différentes. Il désigne en effet : non seulement la masse solide séparée de la fausse solution, mais encore la substance ayant servi à produire cette séparation. L'expression « la présure est le coagulum du lait » constitue l'exemple classique de cette seconde acception (1), moins employée cependant que la première.

Enfin, d'après ce qui précède, il apparaît déjà avec évidence que le mot *précipitation* ne saurait être considéré comme synonyme de *floculation*; il doit être réservé à des phénomènes chimiques s'accomplissant selon les lois des proportions définies ou des équilibres chimiques.

Un précipité peut être maintenu en suspension dans son solvant primitif, par des actions électriques (voir p. 48); il forme avec celui-ci une *fausse solution* dont les micelles peuvent *floculer*, mais non *précipiter* de nouveau.

Par la *précipitation* les molécules sont rendues insolubles.

Par la *floculation* les micelles, dont les noyaux se composent de molécules insolubles, sont amassés en flocons.

unique et qu'elles aient souvent été étudiées ensemble, comme si elles constituaient un seul phénomène.

« Le premier cas observé a été celui des gelées, de gélatine par exemple. Une solution suffisamment concentrée de gélatine dans l'eau, faite à chaud, se prend par refroidissement en une gelée élastique : la chaleur la liquéfie, un second refroidissement lui fait faire prise, et ainsi de suite. Le phénomène est sous la dépendance d'une variation de température : il est, de plus, *réversible*. D'un autre côté, les solutions aqueuses de gélatine peuvent être additionnées de quantités considérables de sels minéraux sans donner aucun précipité.

« Avec les substances albuminoïdes, les apparences sont tout autres : par une élévation de température, une solution faite à froid se trouble, puis laisse déposer un précipité qui ne se redissout le plus souvent que très mal par le refroidissement. La séparation ainsi obtenue n'est jamais totale, au point qu'on a cherché, sans succès d'ailleurs, à classer les albuminoïdes d'après la température à laquelle ils se séparent de leurs solutions aqueuses : elle est *irréversible*. Si maintenant on additionne ces solutions d'un sel, tel que le sulfate d'ammoniaque, en quantité suffisante, il y aura formation d'un précipité, soluble dans l'eau pure. La séparation est encore incomplète : des quantités croissantes de $\text{SO}^4 \text{Am}^2$ précipitent des quantités croissantes d'albuminoïdes.

« Les colloïdes synthétiques (hydrate ferrique, silice, sulfures, ferrocyanures, etc.) se comportent d'une façon toute différente. S'ils sont suffisamment purs, l'élévation de température ne les modifie en aucune manière.

« Par contre, si on les additionne de sels métalliques, souvent même en très petite quantité, on voit se former, surtout par agitation, des flocons qui peu à peu se déposent, laissant surnager un liquide parfaitement clair. »

(1) En latin *coagulum* signifie présure.

II

COMPOSITION DES MICELLES

LE REVÊTEMENT

SENS DE L'EXPRESSION « ÉLECTRISATION DES MICELLES »
— Comme nous venons de le dire, notre intention n'est pas d'exposer ici une théorie des fausses solutions, et nous ne démontrerons pas en détail les relations qui existent entre les propriétés fondamentales de ces liquides et les phénomènes observés. Cependant il nous semble que nous simplifierons beaucoup notre exposé en admettant provisoirement : que, grâce aux propriétés fondamentales, les noyaux des micelles possèdent une sorte d'« électrification » (1). Le lecteur devra

(1) Cette conception est très ancienne, elle est venue naturellement à l'esprit de tous ceux qui ont constaté le déplacement des micelles soumis à l'action d'un champ électrique.

Hâtons-nous d'ajouter qu'elle pourrait conduire à des généralisations fâcheuses. Ainsi on est de suite amené à supposer que si les micelles sont électrisées, ils doivent se repousser les uns les autres et se distribuer à la surface du liquide qui les contient.

Ou encore, si l'on considère le mélange de fausses solutions contenant, l'une des micelles « positifs », l'autre des micelles « négatifs », on est amené à croire que tous les micelles de l'une des fausses solutions seront agglomérés par les micelles de l'autre. Or il n'en est rien.

En effet, lorsqu'on mélange deux fausses solutions dont les micelles sont « électrisées », les uns positivement, les autres négativement, il se produit bien quelquefois une floculation partielle ou même totale, mais très souvent aussi il ne se produit rien; de plus, si l'on examine ce mélange au microscope muni d'un dispositif d'éclairage à fond sombre, l'on voit que les micelles des deux catégories restent séparés à quelques exceptions près. Nous avons cru autrefois (*Archives des Sciences natur.*, Genève, février 1905) pouvoir en conclure que les micelles ne contenaient pas un excès de charge d'un des signes; autrement, disions-nous, tous les micelles d'une catégorie auraient dû être agglomérés par ceux de l'autre catégorie.

Mais M. J. Perrin nous a montré que le phénomène observé ne prouvait rien contre l'électrification des micelles, car la force attractive due à la différence de signe des électrisations pouvait être combattue par une force répulsive due à la tension superficielle.

Nous avons alors soumis les mélanges de micelles, placés sous le micros-

se rappeler que, chaque fois que nous emploierons cette expression entre guillemets, nous faisons une hypothèse pour faciliter notre démonstration et que nous n'entendons dire par là, pas autre chose que : *tout se passe dans le cas qui nous occupe, et dans ce cas seulement, comme si les micelles étaient électrisés.*

Ainsi nous pouvons de suite poser que : si les noyaux des micelles sont électrisés, ils agiront comme de petits condensateurs, et se recouvriront d'un *revêtement* de substance dont la nature dépendra de la nature du liquide intermicellaire.

L'intensité de l'électrisation dépendant de la concentration en électrolyte du liquide intermicellaire, l'importance du revêtement dépendra aussi de cette concentration.

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES. — Or M. J. Thoulet a signalé (1) que le titre des solutions de chlorure de baryum et de chlorure de sodium baissait lorsqu'on retirait le marbre blanc, le kaolin ou le quartz préalablement introduit.

De même, les conclusions des auteurs (2) qui ont étudié la composition du floculat ou des micelles en suspension, lorsque la concentration de l'électrolyte ayant servi à préparer les micelles augmentait, viennent confirmer nos prévisions.

« La composition chimique d'un colloïde doit être regardée comme une fonction continue de celle du liquide intermicellaire auquel on ne peut rien ajouter sans que le colloïde en prenne une part. — Les variations de composition sont le résultat de l'existence d'un équilibre entre la particule colloïdale et le liquide intergranulaire. Elles consistent simple-

cope, à l'action de champs électriques; si les micelles étaient véritablement électrisés, ils devaient, pensions-nous, se déplacer dans des directions opposées, ou tout au moins, avec des vitesses différentes dans la même direction. Dans tous les cas observés, les micelles « électrisés » positivement ou négativement se sont déplacés dans la même direction, et il nous a été impossible de distinguer une différence dans la vitesse de ce déplacement (sauf dans le voisinage des bords de la préparation où des remous perturbaient le phénomène).

(1) *Comptes rendus*, 99, 1072 (1874).

(2) J. M. van Bemmelen, *Landw. Vers. stat.*, 35, 69. Referate (*Jahresbericht u. d. Fortschritte d. Chemie*, 1888, 27, 37). J. Duclaux, *Thèse*, 1904.

ment en des substitutions entre les radicaux formant le colloïde et ceux qui sont contenus dans ce liquide. » (J. Duclaux, *Thèse*, page 101.)

Ces conclusions nous montrent clairement quel'importance du revêtement résulte d'un état d'équilibre entre la composition de ce revêtement et la concentration de l'électrolyte.

Enfin les expériences de MM. Linder et Picton (1) non seulement nous montrent que la composition chimique du revêtement est intimement liée à la composition du liquide intermicellaire, mais nous renseignent encore sur la nature des forces qui lient le revêtement au noyau insoluble.

MM. Linder et Picton ont retrouvé dans les floculats de fausses solutions de sulfure d'arsenic, les traces des électrolytes qui ont produit la floculation. Ils n'ont pu enlever ces traces malgré des lavages répétés à l'eau distillée; ils n'ont pu que les remplacer par des traces d'autres électrolytes, grâce à des lavages faits à l'aide de ces nouveaux électrolytes.

Les faits sont tous favorables à nos conclusions. C'est pourquoi nous avons admis au début de cette étude que les micelles se composent de deux parties : un noyau insoluble, et un revêtement, dont la nature chimique et l'importance dépendent de la composition du liquide intermicellaire (2).

(1) Linder et Picton, *J. Chem. Soc.*, 114 (1892), et 67, p. 66 (1895).

(2) Nous avons été conduit à nous représenter le noyau insoluble entouré d'un revêtement grâce à nos images de l'électrisation des micelles. Pour des raisons très différentes basées sur les lois des équilibres physico-chimiques, MM. Victor, Henri et A. Mayer (*Revue générale des Sciences*, 1904, p. 1134) avaient été amenés à considérer le micelle comme constitué de deux parties, l'une variable, l'autre invariable. Leur conception restait d'ailleurs indépendante de toute condition concernant la forme du micelle. Il faut du reste reconnaître que les résultats expérimentaux ne nous permettent pas d'affirmer que la partie variable recouvre la partie invariable du micelle; cependant il nous paraît difficile d'expliquer les faits sans recourir à cette hypothèse. Nous ne sommes d'ailleurs pas seuls à l'avoir admise. M. J. Perrin appelle ainsi *revêtement* « la couche liquide immédiatement adhérente à chaque granule (micelle) », laquelle couche « n'a pas la même composition que le liquide intergranulaire, mais varie de façon continue quand ce liquide varie de façon continue » (*loc. cit.*, p. 73).

M. J. Perrin ajoute : « Il se peut également que les granules de certains colloïdes *dissolvent* diverses matières sans d'ailleurs cesser d'avoir un revêtement ».

Action catalytique des micelles

CONCENTRATION DES IONS DISSOCIÉS AUTOUR DES NOYAUX INSOLUBLES. — On sait que, pour agir l'un sur l'autre, deux sels doivent être dissociés en leurs ions, et que la réaction est d'autant plus rapide que les ions sont plus nombreux. Supposons que dans un liquide nous ayons deux sels relativement peu dissociés, de telle sorte que la réaction ne se produise pas ou ne se produise que très lentement; si nous introduisons des micelles dans ce liquide, les ions des sels, grâce aux phénomènes électriques que nous venons d'examiner, iront former le revêtement du micelle : *revêtement dont la concentration en ions dissociés sera plus forte que celle du liquide.*

La réaction entre les ions des deux sels pourra être plus vive.

ACTION CHIMIQUE DU NOYAU. — Il est évident que dans certains cas la nature chimique du noyau interviendra dans la réaction. Dans ce cas l'action catalytique des micelles serait une propriété particulière à la fausse solution considérée; il est probable cependant que cette propriété particulière est plus active, grâce à la forte concentration des ions dissociés autour du noyau.

En outre, l'énorme développement de surface présenté par la substance en fausse solution augmentera certainement l'influence du rôle chimique de cette substance.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE. — Expérimentalement on a remarqué que les micelles de certaines fausses solutions jouissent de la propriété de faire réagir vivement entre elles des substances qui sans leur présence ne se combineraient ou ne se décomposeraient que très lentement. Cette propriété leur a valu la dénomination originale de *ferments inorganiques*.

Il y a, en effet, quelques phénomènes qui reconnaissent à certaines fausses solutions la plupart des propriétés d'un ferment; je ne citerai que cet exemple :

Le platine ou l'argent en fausse solution, obtenus par la méthode de Bredig, provoquent une vive décomposition de l'eau oxygénée; mais si l'on ajoute à la fausse solution une trace de cyanure de potassium ou de bichlorure de mercure par exemple, la fausse solution semble avoir été « empoisonnée »; tout comme un ferment : elle n'agit plus (1).

Il est permis d'espérer que des images appropriées de l'électrisation des micelles pourront servir à diriger et à faciliter des recherches au sujet de ces phénomènes.

Elles seront peut-être utiles non seulement à la chimie biologique, mais encore à la chimie des préparations; l'introduction de micelles dans certains mélanges permettra peut-être d'obtenir des réactions qui n'ont encore été que soupçonnées.

Il semble que les images que nous venons d'examiner suffisent à expliquer pourquoi le procédé bien connu du frottement d'une baguette de verre contre les parois d'un verre à précipiter amorce la réaction des substances qui sont contenues dans le récipient, lorsque sans cela cette réaction ne se produit pas. Il suffit, en effet, que les ions dissociés et concentrés au voisinage de la baguette et du verre à précipiter arrivent à se combiner, pour qu'il y ait aussitôt formation de petites parcelles solides qui agissent comme les micelles dont nous venons de parler.

(1) Les termes « ferments inorganiques » et « empoisonnement » d'une fausse solution ne se justifient que par l'analogie de quelques phénomènes, et il est peut-être prématuré de les introduire dans le langage scientifique; si je les répète ici, ce n'est que parce qu'ils ont souvent été employés dans ces dernières années.

III

LES PROPRIÉTÉS NÉGATIVES

(LOIS DES PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES SOLUTIONS VRAIES, QUI NE SONT PAS VÉRIFIÉES PAR LES PHÉNOMÈNES QUE PRÉSENTENT LES FAUSSES SOLUTIONS.)

Cryoscopie, Tonométrie, Pression osmotique, Conductivité électrique, Propriétés optiques (indice de réfraction, pouvoir rotatoire), Tension superficielle, Poids spécifique, Loi de Proust, Affinités chimiques, saveur.

L'expression « solution colloïdale » a conduit beaucoup d'auteurs à tenter sur les fausses solutions les expériences que l'on a coutume de faire sur les solutions ordinaires.

Les résultats ont été fort déconcertants, les lois que l'on observe sur les solutions vraies ne se trouvant pas vérifiées chez les fausses solutions.

CRYOSCOPIE (1). — A. Sahanejew (2) trouve qu'une « solution colloïdale » contenant 11 % d'acide silicique se solidifie à $-0,002$ (tandis qu'une solution à 13 % de NaCl, par exemple, se gèle à $-0,71$).

En collaboration avec Alexandrow (3), le même auteur

(1) Étude des lois de la congélation des solutions; ces lois permettent de déterminer les poids moléculaires des substances vraiment dissoutes dans un liquide, grâce à l'abaissement du point de congélation du liquide, abaissement provoqué par l'addition de ces substances.

(2) *Journ. Soc. phys. Chim. russe*, 515, ref. (1889). *Zeit. f. Physik. Ch.*, 5, p. 192 (1890), et *Chem. Centralblatt*, 1, 11 (1891).

(3) Sahanejew et Alexandrow, *Journ. Soc. phys. Chim. russe*, p. 7, ref. (1894). *Zeit. f. Physik. Ch.*, 9, 88 (1892).

trouve pour des « colloïdes » organiques des abaisséments plus importants, par exemple :

1 ^o	0 ^o ,020	pour l'hydrosol à 14,5 % d'albumine.
2 ^o	0 ^o ,020	— 15,6 % —
3 ^o	0 ^o ,060	— 44,5 % —

Mais ces abaisséments sont dus probablement principalement aux impuretés cristalloïdes; en effet, le poids des cendres (contenant du calcium et de l'acide phosphorique) était dans le premier cas de 0 gr. 57, dans le second de 0 gr. 30, et dans le troisième de 0 gr. 66.

On trouvera des indications du même genre dans les travaux de Picton et Linder (1) (aucun abaissement pour le sulfure d'arsenic), Brown et Morris (2), Paterno (3), Gladstone et Hibbert (4), Bugarsky et Libermann (5), Rodewald (6).

TONOMÉTRIE. — Les tensions de vapeur ont été étudiées par Rodewald (7), qui trouve pour une « solution » d'amidon contenant 31,63 % d'eau une tension de 4 mm., 5594 à 0^o, soit un abaissement de 0,0406. Tamman trouve que, lorsque la tension de l'eau est de 750 mm., 9,16 de gélatine dans 100 parties produisent un abaissement de 1 mm.; 46,14 de gomme arabique dans 100 parties, un abaissement de 2 mm., 7.

Ludeking (8), Küster, Lintner et Dull (9) obtiennent aussi des résultats de ce genre.

Tous ces abaisséments sont considérablement plus faibles que ceux observés chez les solutions de cristalloïdes et semblent dus principalement aux impuretés.

-
- (1) *Journal Chem. Soc.*, 63. *Transactions* (1895).
 (2) *Journal Chem. Soc.*, 462 (1889).
 (3) *Zeit. f. Physik. Ch.*, 4, 547 (1889).
 (4) *Phil. Mag.*, 28, 38 (1889).
 (5) *Pflügers Archiv.*, 72, 51 (1898).
 (6) *Zeit. f. Physik. Ch.*, 24, 193 (1897).
 (7) *Zeit. f. Physik. Ch.*, t. XIV, p. 193 (1897).
 (8) *Wied's Ann.*, 35, 552 (1888).
 (9) *Ber. d. d. ch. Gesell.*, p. 2533 (1893).

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE. — La conductivité électrique des « solutions colloïdales » purifiées est très faible, environ vingt ou trente fois celle de l'eau pure qui a servi à les dialyser; elle est due principalement (1) aux traces d'électrolytes qui n'ont pu être enlevées par dialyse.

Pas plus que les propriétés dont nous venons de parler, elle ne présente de caractères laissant supposer qu'elle dépendrait du poids moléculaire d'une substance qui serait vraiment dissoute. Il n'y a donc pas d'intérêt à l'étudier à ce point de vue.

Il y a cependant un grand intérêt à l'étudier parce qu'elle peut servir à mesurer commodément la pureté des fausses solutions employées (voir p. 42).

En outre elle pourrait dans certains cas nous donner des renseignements fort intéressants sur les modifications de l'équilibre qui existe entre les substances qui composent le revêtement et celles « dissoutes » dans le liquide intermicellaire. On a signalé en particulier que lorsqu'on ajoute à une fausse solution une faible quantité d'électrolyte, capable d'en flocculer les micelles en plusieurs heures, et que l'on détermine la conductivité électrique de la solution, on trouve qu'elle diminue peu à peu (2).

J'ai vérifié plusieurs fois ce phénomène, mais j'ai constaté d'autres cas où au contraire la conductivité électrique augmentait.

(1) M. J. Duclaux (*C.R.*, 1468, 1903), d'une part, en concentrant les micelles dans une partie d'une fausse solution, d'autre part, en les retirant de cette fausse solution, a montré que la présence des micelles influait quelque peu sur la conductivité électrique du liquide. Il a supposé que l'augmentation de conductivité était due au fait que les micelles agissaient en quelque sorte comme de très gros ions.

Il nous semble difficile de pouvoir décider si la conductivité électrique varie directement à cause de la présence des noyaux insolubles, ou indirectement à cause du revêtement de ces noyaux. En effet, il est possible que les ions du revêtement ne soient pas suffisamment liés au noyau et viennent augmenter la conductivité qui serait due aux seuls ions du liquide intermicellaire.

(2) MM. Victor Henri, S. Lalou, A. Mayer, et G. Stodel, *Études sur les colloïdes*. Paris, 1904.

On peut mettre ce dernier phénomène en évidence d'une façon irréfutable. Soit, par exemple, une solution de sulfate d'aluminium, diluée jusqu'à ce qu'elle ait la même conductibilité électrique qu'une fausse solution de ferrocyanure de cuivre ($K^4 Fe Cy^6 + SO^4 Cu$, dialysé); le mélange de ces deux liquides, à la même température, a une conductivité électrique supérieure de plusieurs centièmes.

PRESSIONS OSMOTIQUES. — Les pressions osmotiques étudiées par Pfeffer (1), Rodewald et Kattein (2) ont aussi donné des chiffres si faibles que si l'on s'en servait pour déterminer le poids moléculaire d'une substance qui serait réellement dissoute, celui-ci serait formidable.

M. J. Duclaux (*C. R.*, 1544, 1905) a repris ces expériences et, comme pour la conductivité électrique, il a montré que la présence des micelles influait sur l'intensité de la pression osmotique.

Mais on ne peut étendre que sous certaines réserves, aux micelles des fausses solutions, la propriété des molécules des substances en vraie solution : d'exercer une pression osmotique telle qu'on a coutume de la considérer.

En effet, M. J. Duclaux conclut lui-même que la pression exercée est beaucoup plus petite que celle qu'exercerait une solution cristalloïde de même concentration en ions. En outre, on n'a pu établir jusqu'ici que la pression due aux micelles était proportionnelle à leur nombre.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES. — *Indices de réfraction.* — Les indices de réfraction ne doivent pas avoir été beaucoup étudiés, je n'ai pu trouver que cette indication de V. Henri et A. Mayer (3) :

« L'étude de l'indice de réfraction des solutions colloïdales

(1) *Osmotische Untersuchungen* (1877).

(2) *Zeit. f. Physik. Ch.*, 586 (1895).

(3) *Revue générale des Sciences*, p. 1022 (1904).

faibles en colloïde ne donne pas de différence appréciable avec celui de l'eau pure : on ne peut donc pas se servir de cette méthode pour doser la teneur d'une solution en colloïde.»

MM. Stoeckl et Vanino (1) donnent la courbe des indices de réfraction pour les différentes longueurs d'onde.

POUVOIR ROTATOIRE. — Il serait intéressant d'étudier le pouvoir rotatoire des fausses solutions, d'une part, parce qu'il pourrait donner des indications sur la structure physique des micelles dans les cas où cette structure serait cristalline; d'autre part, parce que sa variation pourrait, suivant que la substance active de la fausse solution constitue ou non un électrolyte, présenter des différences ou des analogies avec la variation de la conductibilité électrique dans les cas où l'on observe cette variation.

Nous n'avons pas connaissance que des recherches aient été faites jusqu'ici dans cette direction.

Il serait peut-être possible, grâce aux phénomènes observés, de décider si l'augmentation de pression osmotique et de conductibilité électrique constatée par M. J. Duclaux, lorsqu'on augmente le nombre des micelles qui se trouvent déjà dans une fausse solution, est due directement à la présence des micelles, ou dépend de l'équilibre qui existe entre le revêtement et le liquide intermicellaire.

TENSION SUPERFICIELLE. — La variation de tension superficielle a été étudiée par Linder et Picton (2).

Autant que le permettait la sensibilité de leur appareil, l'introduction de sulfure d'arsenic dans l'eau pure n'en modifiait pas la tension superficielle.

(1) *Zeil. f. Physik. Ch.*, 30, 98 (1899).

(2) *Journ. Ch. Soc.*, 1895, *Transact.*, p. 27.

POIDS SPÉCIFIQUE. — Les mêmes auteurs indiquent que la relation entre le poids spécifique et la dilution des « solutions de sulfure d'arsenic » est représentée par une ligne droite.

Les travaux de M. W. Schmidt (*Pogg. Ann.*, 114, 337 (1861), et ceux de M. Ch. Ludeking (*Ann. de Phys.*, 35, 555 (1888), permettent de tirer une conclusion analogue pour les fausses solutions organiques. M. J. Duclaux (*Thèse*, p. 19) a cependant observé une légère contraction en diluant des « solutions » de sulfure d'arsenic et de ferrocyanure de cuivre. Mais, comme il le dit lui-même, cette contraction (1/30 de ce qu'auraient donné des solutions cristalloïdes de même teneur) est attribuable aux impuretés cristalloïdes.

III **LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES** (*équilibre chimique*). — Lorsqu'on ajoute progressivement un électrolyte à une « solution colloïdale », il arrive un moment où l'aspect de celle-ci se modifie; en général, le liquide se trouble, des flocons se forment et le « sol » passe à l'état de « gel ».

Nous avons déjà indiqué (p. 9) que nous désignerons ce phénomène sous le nom de *floculation*; nous l'étudierons plus en détail ci-dessous. Il nous suffit d'indiquer ici que l'on n'a jamais observé la « précipitation » d'une quantité de substance contenue dans la fausse solution, proportionnelle à la quantité d'électrolyte ajoutée.

Lorsque, exceptionnellement, l'addition de quantités croissantes d'électrolytes provoque la flocculation de quantités croissantes de la substance contenue en fausse solution, il n'y a pas de « proportions définies » entre les quantités d'électrolytes ajoutées et les quantités de substances flocculées.

Il n'y a pas non plus d'« équilibre chimique » au sens habituel du mot, entre l'électrolyte ajouté et la substance déjà contenue dans la fausse solution.

AFFINITÉS CHIMIQUES, SAVEUR. — Il est intéressant de faire remarquer que Graham lui-même avait déjà observé

de ces contradictions trop peu nombreuses et trop peu explicites encore pour lui permettre de corriger ses définitions.

Ainsi il dit en parlant des « solutions colloïdales » : « Elles semblent ne posséder aucune propriété acide ou basique, ou autre affinité chimique » (1).

Et plus loin, « tandis que les cristalloïdes ont toujours une saveur, les colloïdes sont singulièrement insipides (2).

Ce qu'il explique en disant : « On peut se demander si, lorsqu'on goûte un colloïde, celui-ci n'atteint pas les extrémités sensibles des nerfs du palais, parce que ces derniers sont probablement recouverts d'une membrane colloïdale, imperméable aux substances solubles de même condition physique ». Cette hypothèse même ne me semble plus nécessaire, l'absence de saveur pouvant être attribuée à l'insolubilité du noyau des micelles.

Tous ces résultats négatifs s'expliquent aisément par la constitution des fausses solutions, les particules *insolubles, en suspension* dans un liquide, ne peuvent produire les mêmes effets que les molécules vraiment dissoutes dans ce liquide.

PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES. — Nous avons partout supposé que le noyau insoluble des micelles devait être rigide; c'est en effet la conception la plus simple que l'on puisse se faire de ce noyau, mais il se pourrait qu'il fût formé de la juxtaposition d'éléments plus petits, éléments qui pourraient se déplacer indifféremment les uns par rapport aux autres; un tel noyau serait grossièrement représenté par un tas de sable dans lequel les grains ne sont maintenus dans leur position d'équilibre que par l'action de la pesanteur et des forces de frottement. Une conception intermédiaire de la constitution des micelles est celle à laquelle on est conduit en considérant par exemple une fausse solution de mercure; dans les micelles liquides de cette fausse solution on voit que les molécules du noyau peuvent modifier leur position sous

(1) *Phil. Trans.*, 1861, p. 183.

(2) *Loc. cit.*, p. 220.

l'action de forces extérieures, mais qu'elles tendent à reprendre leur position d'équilibre sitôt que cette force cesse d'agir. Chez les micelles « tas de sable » au contraire, les forces de frottement pourraient obliger les noyaux à conserver plus ou moins la forme que leur a imposée la force extérieure.

D'ailleurs, les micelles même rigides, peuvent différer entre eux non seulement, comme nous l'avons vu, par l'action chimique de leur noyau ou de leur revêtement, par l'importance et la nature chimique ou physico-chimique de leur revêtement, par la nature et l'importance des matières *dissoutes* dans le noyau (note p. 23), mais encore par la grosseur et surtout par la forme de leur noyau, lequel peut aussi bien être sphérique, que tout à fait irrégulier et même plus ou moins spongieux, le revêtement épousant dans certains cas toutes les sinuosités du noyau insoluble, et dans d'autres cas, au contraire, ne faisant que l'entourer d'une gaine à peu près sphérique.

Il nous semble que de telles raisons peuvent être suffisantes pour expliquer les différences profondes qui existent entre certaines fausses solutions, différences si profondes que l'on a même parfois divisé ces liquides en fausses solutions stables et en fausses solutions instables.

Nous répéterons ici ce que nous disions au début de ce travail : nos conclusions ne sont fondées que sur les liquides que nous avons étudiés, et qui sont tous des fausses solutions dites « instables » ; il se pourrait qu'appliquées à des fausses solutions « stables », ces conclusions ne signifient plus rien.

Applications de nos connaissances sur les fausses solutions.

A défaut d'autre indication, il suffirait de considérer le nombre de mémoires parus ces dernières années sur les fausses solutions pour se rendre compte de l'importance que l'on attribue aujourd'hui à l'étude de ces liquides. Les biologistes surtout semblent être les plus intéressés au développement de cette étude. Déjà Graham avait signalé l'importance de cette « *nouvelle chimie* » pour les sciences qui étudient la vie. Les cristalloïdes et les « colloïdes » pour lui constituaient deux formes différentes de la matière, correspondant l'une au

monde minéral, l'autre au monde organisé (1). Les synthèses de Berthelot, faites vers cette époque, firent tomber dans l'oubli l'idée de Graham. Aujourd'hui que la chimie organique semble laisser voir les bornes de sa puissance, on revient, non pas à l'opinion que la matière organisée constitue un monde à part, mais du moins à l'idée que la chimie est insuffisante pour l'étude de cette matière, et l'on se remet à étudier les fausses solutions dans l'espoir d'y trouver l'explication de certains phénomènes de la vie.

Ainsi M. Spring (2) espère, par des expériences sur les fausses solutions, trouver les raisons qui permettent la floculation de certains micro-organismes par l'action de sérum. Grâce aux propriétés catalytiques des micelles, certains auteurs espèrent expliquer les phénomènes de *nutrition*, *fécondation*, *fermentation*, etc.; d'autres auteurs encore entrevoient la possibilité de se rendre compte de l'action des toxines, anti-toxines, etc.

Il devient de plus en plus évident que le biologiste doit avant tout connaître les propriétés des fausses solutions, et non plus seulement les propriétés chimiques des corps qu'il étudie.

Un exemple bien simple fera mieux comprendre l'importance de cette étude : prenons une solution de chlorure ferrique à moins de 1 %; l'addition d'acide chlorhydrique, ou sulfurique, ou de sulfate de potassium, etc., ne produit aucun précipité, aucun trouble, à peine une légère modification dans la couleur. Mais, si cette même solution de chlorure ferrique est chauffée (voir p. 40), son aspect tout d'abord change, sa coloration claire devient rouge brun foncé; le liquide est resté transparent; mais, par réflexion si l'épaisseur est suffisante, il

(1) They appear like different worlds of matter, and give occasion to a corresponding division of chemical science. The distinction between these kinds of matter is that subsisting between the material of a mineral and the material of an organised mass. (Graham, *Phil. Trans.*, p. 220, 1861.)

(2) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, p. 484 (1900).

paraît opaque, la solution a été hydrolysée (1); nous n'avons plus une solution de chlorure ferrique, nous avons une fausse solution de « micelles » formés d'hydrate de fer insoluble, lesquels micelles sont maintenus en suspension dans une eau contenant de l'acide chlorhydrique et probablement aussi encore quelques traces de chlorure ferrique.

Cet état persiste même après refroidissement.

Si l'on ajoute alors les réactifs ci-dessus, acide chlorhydrique, sulfurique, sulfate de K, etc., en quantité suffisante, la coloration change, le liquide se trouble, des flocons se forment, se déposent, parfois même le liquide devient parfaitement incolore, tandis qu'au fond du tube à essais se sont déposés les flocons d'hydrate de fer.

En un mot, le fait seul d'avoir chauffé notre chlorure ferrique avant d'en étudier les réactions, semble avoir eu pour effet de bouleverser en quelque sorte les lois habituelles de la chimie.

On peut obtenir de façon analogue les phénomènes les plus singuliers; des « solutions » de chlorure ferrique modifié, qui *au lieu de précipiter ou bleuir par le ferrocyanure de potassium, deviennent vertes sous l'influence de ce réactif, ou même conservent leur coloration rouge (2) et « précipitent » en conservant cette coloration.* On pourrait multiplier les exemples, si ceux-ci ne suffisaient pas à démontrer l'insuffisance de la chimie ordinaire pour l'étude par exemple de l'albumine. A quoi sert en effet à un physiologiste de connaître la composition, les réactions mêmes, de « l'albumine cristallisée », s'il suffit qu'elle soit en fausse solution (comme elle l'est probablement toujours dans les êtres vivants) pour que ces réactions ne se produisent plus. Cette connaissance n'est pas plus utile que celle des réactions chimiques du chlorure ferrique,

(1) C'est-à-dire qu'une partie de l'eau s'est combinée : d'une part, avec le radical électro-négatif (chlore) pour former de l'acide chlorhydrique, et d'autre part avec le radical électro-positif (fer) du chlorure ferrique, pour former un composé insoluble, l'hydrate de fer ou mieux de l'oxyde de fer ayant absorbé de l'eau (d'après van Bemmelen).

(2) Même en présence d'acide chlorhydrique.

lorsqu'on a devant soi de l'oxyde de fer en fausse solution; elle est pour ainsi dire d'importance secondaire tandis que la connaissance des fausses solutions est de *première importance* pour le biologiste.

Mais la *chimie biologique* n'est pas la seule qui s'intéresse aux fausses solutions; la *géologie* leur demande la cause des sédimentations.

La *chimie analytique* s'explique les erreurs de dosage dues au fait que les précipités qu'elle pèse ont conservé un revêtement *variable* de substances qu'autrefois on croyait restées en solution. Elle sait maintenant pourquoi certains précipités longtemps lavés, se « *redissolvent* » dans l'eau de lavage. Elle saura attribuer à la présence ou à la formation de micelles certaines perturbations jusqu'ici inexplicables dans ses réactions; elle saura les éviter ou peut-être les utiliser dans de nouvelles méthodes de dosage ou d'analyse.

L'*industrie des matières colorantes* (*synthèses* et *mordançages*), l'*épuration des eaux*, la *tannerie*, toutes les industries utilisant des émulsions (*photographie, substances alimentaires*), celles des *fermentations* (fromage, bière, etc.), la fabrication de certains *explosifs*, etc., etc., toutes sont intéressées à étudier les fausses solutions.

A côté des sciences et industries intéressées directement, s'en placent d'autres, n'utilisant pas jusqu'ici de fausses solutions, mais pouvant avoir avantage à le faire. Ainsi la *chimie des préparations* saura peut-être utiliser les actions catalytiques des micelles pour réaliser de nouvelles synthèses. La *Physique*, ou la *Chimie-Physique* trouveront dans l'état gazeux, selon leur méthode habituelle, des systèmes analogues aux fausses solutions. Les théories sur les fausses solutions pourront servir de modèle aux théories des phénomènes que présentent les molécules ou les électrons gazeux (1), etc.

(1) Peut-être aussi arrivera-t-on à considérer les molécules comme des « micelles-limites » dont il suffirait de connaître quelques dimensions, telles que la masse, le degré de dissociation, par exemple, pour en déduire les autres propriétés.

Il nous faut rappeler, enfin, que l'emploi des fausses solutions s'est introduit jusque dans les applications médicales *directes*, et il est utile de faire remarquer à ce propos combien il est probable que ces applications n'aient pas donné tous les résultats qu'on aurait pu en exiger, car il suffit de très peu de chose pour modifier les propriétés d'une fausse solution.

Les médecins qui ont utilisé le collargol, par exemple, ont bien stérilisé *bactériologiquement* leur seringue, mais l'ont-ils stérilisée *chimiquement*, c'est-à-dire l'ont-ils débarrassée de tous ces « germes » inorganiques, corps solubles ou insolubles, poussières, électrolytes, dont une trace suffit pour empoisonner une fausse solution? ont-ils employé des liquides identiques, de même âge, ayant subi de mêmes successions de chocs et variations de température, etc.? S'ils n'ont pas pris toutes ces précautions, ce qui est presque impossible du reste, ils ont opéré chaque fois, avec un autre médicament dont certaines propriétés pouvaient même être totalement différentes.

Il est superflu d'insister davantage; non seulement les théoriciens ont intérêt à connaître les causes des phénomènes présentés par les fausses solutions, mais même les praticiens doivent savoir se servir de ce qui est acquis déjà.

MÉTHODES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES
DÉTERMINATION DU POINT DE FLOCCULATION
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
LA GROSSEUR DES MICELLES
DÉPLACEMENT DES MICELLES SOUMIS A L'ACTION
D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

I

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

PRÉPARATION DES FAUSSES SOLUTIONS. — Nos recherches ont surtout porté sur trois fausses solutions dont nous pouvions connaître d'une façon à peu près certaine la nature chimique.

Sulfure d'arsenic. — Nous avons obtenu le sulfure d'arsenic en dissolvant de l'anhydride arsénieux dans de l'eau très pure, et en faisant ensuite barboter dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré lavé. Pour obtenir une fausse solution très concentrée, nous laissons des cristaux d'anhydride arsénieux au fond du verre à précipiter, ils se dissolvaient au fur et à mesure de la formation du sulfure; lorsque la concentration désirée était obtenue, le liquide était décanté et soumis de nouveau à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, puis la fausse solution était chauffée dans un becher en verre d'Éna pour chasser l'hydrogène sulfuré resté en solution; enfin la solution était parfois encore dialysée.

Ferrocyanure de cuivre. — Le ferrocyanure de cuivre a été préparé en ajoutant peu à peu une solution de nitrate ou de sulfate de cuivre à une solution de ferrocyanure de potassium. Le liquide qui se forme et dont la couleur rappelle celle des framboises, floccule brusquement pour un excès d'une goutte de nitrate ou de sulfate. On laisse déposer le flocculat, on décante le liquide qui surnage, et on reprend le flocculat par une grande quantité d'eau très pure dans laquelle il se « redissout » immédiatement.

Il faut admettre que les micelles de ferrocyanure de cuivre « déchargés » par la dernière goutte de réactif ajouté se sont « rechargés » fortement par l'addition d'eau distillée qui a modifié la composition du liquide intermicellaire. Celui-ci contient encore, on s'en rend facilement compte, des traces importantes de sulfate ou nitrate de potassium; pour les éliminer il suffit de provoquer une nouvelle floculation qui permet de décanner encore et de reprendre par l'eau distillée. On peut répéter cette opération un grand nombre de fois; enfin les dernières traces sont en majorité éliminées par dialyse.

Oxyde de fer. — Quant à l'oxyde de fer, nous l'avons obtenu : soit simplement en dialysant longuement une solution diluée de chlorure ferrique dans de l'eau très pure, soit en chauffant avant la dialyse une solution diluée de chlorure ferrique. La coloration se fonce, elle passe de l'orange au rouge brun et se modifie encore quelque peu pendant la dialyse.

Enfin nous l'avons parfois aussi préparé en ajoutant goutte à goutte à de l'eau distillée bouillante et constamment agitée, une solution de chlorure ferrique jusqu'à une concentration finale de 1 à 1,5 %.

Les micelles sont parfaitement visibles au microscope muni d'un dispositif d'éclairage à fond sombre. Nous avons étudié la fausse solution parfois telle quelle, parfois aussi dialysée.

Pour les distinguer nous désignerons les fausses solutions formées à chaud, non dialysées, par les termes d'échantillons

A_1 , A_2 , A_3 , celles qui sont dialysées par les termes d'échantillons B_1 , B_2 , B_3 ; enfin celles qui ont été formées à chaud, puis dialysées, par les termes d'échantillons C_1 , C_2 , C_3 , etc.

Nous avons aussi fait quelques expériences avec l'*argent* et le *platine* en fausse solution préparés par la méthode de Bredig.

On fait jaillir, à quelques centimètres au-dessous de la surface de l'eau distillée, un arc voltaïque entre deux fils d'argent ou de platine; le courant d'une centaine de volts et de 5 à 20 ampères réduit les extrémités des fils en fine poussière, qui forme les micelles de la fausse solution.

On obtient d'une façon à peu près analogue, le *mercure* en fausse solution, dans les interrupteurs de courant pour bobines de Ruhmkorf, par exemple. Chaque rupture provoque la pulvérisation d'une certaine quantité de mercure.

Nous avons aussi étudié les fausses solutions d'*albumine*, *encre de Chine* et *gomme-gutte* obtenues par simple « dissolution » de ces substances dans l'eau distillée. L'albumine modifiée à chaud, de M. Hardy (heat modified proteid) subit, en outre, une ébullition prolongée dans le ballon qui la renferme. Nous avons obtenu des fausses solutions de *résine* en dissolvant celle-ci dans l'alcool et versant la solution obtenue dans l'eau pure.

PURIFICATION PAR DIALYSE. — La forme classique du dialyseur est celle représentée par la figure 4; un cristalliseur AA' supporte une couronne BB' . Contre le fond de cette couronne, au moyen de la ficelle CC' et de la rainure RR' est maintenue une feuille de parchemin $DEE'D'$.

Le liquide à dialyser est versé dans le récipient $BRR'B'$ tandis que le cristalliseur AA' reçoit l'eau distillée dans laquelle vont diffuser les impuretés cristalloïdes.

Depuis quelque temps on emploie beaucoup les dialyseurs en collodion préconisés par M. Malfitano; ils sont surtout utiles

lorsqu'on désire filtrer la fausse solution; il suffit dans ce cas de les munir d'un bouchon percé d'un trou par lequel passe un tube (Fig. 5). On peut alors, au travers du tube, exercer une pression sur la surface du liquide à filtrer.

Nous nous sommes servi principalement d'un appareil représenté par la figure 6 et qui se compose simplement d'un grand bocal BB' (nous en avons utilisé pouvant contenir 2 litres) sur lequel on tend une feuille de parchemin DD' au moyen de la ficelle CC' et qu'on renverse avec son contenu

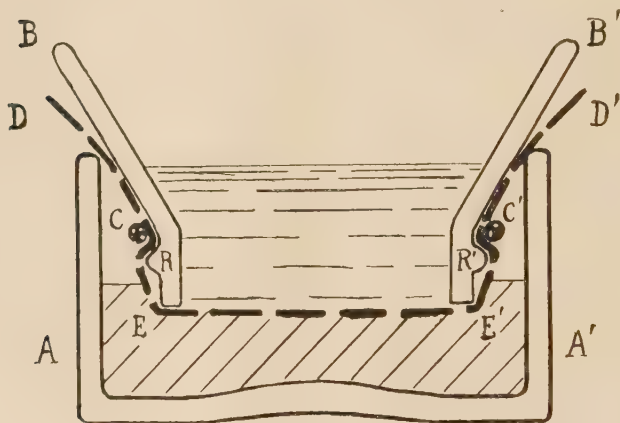


FIG. 4.

sur l'eau du cristalliseur AA'; le bocal est maintenu au moyen d'un système de ficelles HTK, de telle façon que le parchemin ne repose pas sur le fond du cristalliseur. L'avantage de ce système est d'empêcher aux impuretés de l'air l'accès de la fausse solution S.

Nous avons pu, grâce à lui, dialyser pendant des mois, sans que la fausse solution ne flocule, ce qui nous avait été impossible avec l'appareil de la figure 4.

PURETÉ DES FAUSSES SOLUTIONS. — *Solubilité du verre des récipients.* — Comme nous l'avons dit p. 28, c'est la conduc-

tivité électrique des fausses solutions qui nous renseigne le plus commodément sur leur pureté.

Nous avons déterminé la conductivité de nos liquides avant et après la dialyse; avant et après les expériences auxquelles



FIG. 5.

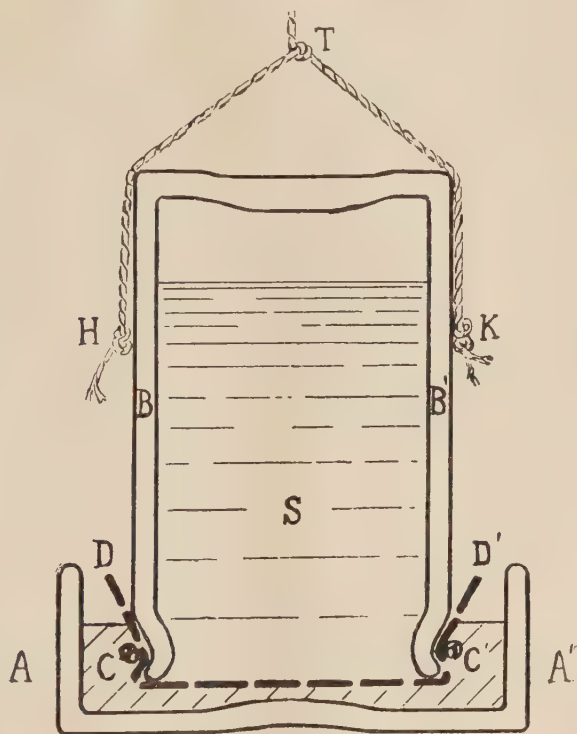


FIG. 6.

nous les soumettions; quelquefois même pendant l'expérience, lorsque celle-ci s'y prêtait.

Le résultat le plus important que nous ayons obtenu grâce à cette façon de procéder, est d'avoir constaté la solubilité relativement très grande, à chaud, des verres des récipients ordinairement employés.

Lors de nos premiers essais de floculation nous nous étions

trouvé en présence d'une fausse solution d'oxyde de fer flocculant à chaud sans aucune addition d'électrolyte. Grâce à la conductivité électrique, nous acquîmes bientôt la conviction que la floculation n'était due qu'au fait que le liquide intermicellaire avait dissous quelque peu le verre des tubes à essais que nous avions coutume d'employer.

En effet, dans un becher en verre d'Iéna nous pûmes réduire par évaporation la fausse solution à la moitié de son volume primitif, sans qu'il se produisît de floculation.

Depuis lors nous n'avons plus fait usage, pour préparer ou étudier nos fausses solutions, que d'ustensiles en verre insoluble, « verre d'Iéna » ou « FZ glas ».

En particulier, nous nous sommes constamment servi de ballons en verre d'Iéna, pour chasser de l'eau distillée que nous employions les traces d'anhydride carbonique que lui cédait l'air du laboratoire.

Le tableau ci-dessous nous donne une idée de la conductivité des principaux liquides employés.

Tableau I.

Eau distillée du laboratoire.....	0,047
Eau distillée bouillie.....	0,025
Fausse solution de sulfure d'arsenic, avant la dialyse....	1,78
Fausse solution de sulfure d'arsenic, après la dialyse....	0,94
Fausse solution de ferrocyanure de cuivre, dialysée.....	0,71
Fausse solution d'oxyde de fer, dialysée.....	1,41
Solution KCl 1/100 normal...	12,5

II

DÉTERMINATION DU POINT DE FLOCCULATION

HISTORIQUE. — Un grand nombre d'auteurs ont déterminé ce qu'ils appelaient : soit le « pouvoir précipitant », soit la « puissance coagulatrice », soit encore le « Schwellenwerth »

et le « pouvoir clarifiant » des différents électrolytes, vis-à-vis de la fausse solution qu'ils étudiaient.

Comme leurs méthodes sont très différentes les unes des autres, il importe d'en indiquer le principe, et de préciser celle que nous avons employée pour déterminer le *pouvoir flocculateur* des électrolytes que nous avons utilisés.

M. Schultze (1) a déterminé les concentrations d'électrolytes nécessaires pour produire en cinq minutes le trouble d'une fausse solution de sulfure d'arsenic ajoutée à froid dans un tube à essais renversé une fois.

M. E. Prost (2) observe la flocculation de cinq gouttes d'une fausse solution de sulfure de cadmium, introduites dans 10 centimètres cubes de l'électrolyte à examiner; le degré de dilution de l'électrolyte produisant un trouble « instantanément » a servi à donner les pouvoirs flocculateurs.

M. H. Freundlich (3), au lieu de déterminer le point de flocculation au moyen de l'apparition du trouble, choisit comme critérium la possibilité pour les micelles d'une fausse solution de traverser ou non un filtre de granulations constantes.

Il mélange dans un tube à essai un électrolyte avec la fausse solution (généralement 2 centimètres cubes d'électrolyte pour 20 centimètres cubes de fausse solution) et laisse reposer pendant deux heures.

Si le sulfure d'arsenic (platine ou l'hydrate ferrique) traverse le filtre à une pression donnée, il recommence l'essai avec un mélange plus concentré en électrolyte; si les micelles ne traversent pas, il recommence avec un mélange moins concentré. Et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il connaisse deux concentrations de l'électrolyte assez voisines l'une de l'autre, telles que, pour l'une, les micelles traversent le filtre, et que, pour l'autre, ils ne le traversent pas.

(1) *Journal f. Prakt. Chem.*, 25, 431 (1882).

(2) *Journal of Ch. Soc.*, 61, 63 (1895).

(3) *Zeitsch. f. Physik. Ch.*, 33, 391 (1900).

M. G. Quincke (1) employait en général ce qu'il appelait la « Rörchen methode », il introduisait la fausse solution, mastic, gomme-gutte, albumine, encre de Chine, kaolin, etc., dans un petit tube de verre, long de 4 centimètres environ, d'une épaisseur de 0 mm., 4, fermait une des extrémités du tube, et introduisait l'autre dans une goutte de la solution à étudier. Cette goutte était placée sur un porte-objet et recouverte d'un couvre-objet, maintenu à petite distance (1 millimètre) au-dessus, au moyen de deux fragments de verre (de 8 millimètres de long). Le tout était placé sous un microscope.

La vitesse avec laquelle la floculation se propageait dans le tube capillaire, lui a servi à classer les substances clarifiantes d'après une définition du pouvoir floculateur qui, on le voit, diffère tout à fait de celle des auteurs précédents.

Il a aussi superposé sans les mélanger, dans des tubes à essais, deux couches : l'une de fausse solution, l'autre de solution floculatrice « clarifiante ». Le temps nécessaire pour « clarifier » la fausse solution donnait encore un pouvoir floculateur différent des précédents.

Un grand nombre d'auteurs se sont contentés d'ajouter progressivement l'électrolyte à la fausse solution, jusqu'à ce qu'il y ait floculation, sans s'inquiéter ni de la concentration finale du mélange, ni de la vitesse avec laquelle le mélange s'effectuait, ni de la durée pendant laquelle il était agité. Aussi les résultats doivent-ils différer beaucoup d'un auteur à l'autre. Cependant, si l'on compare entre eux les résultats des auteurs qui ont opéré à peu près de la même façon, qui indiquent qu'ils ont pris les précautions énumérées ci-dessous (2) (ou qui, s'ils ne l'indiquent pas, semblent les avoir prises), on voit que les différences sont comprises entre certaines limites et que les résultats restent comparables.

Nous avons introduit dans le tableau ci-dessous, en les

(1) *Drude's Ann.*, 7, 57 (1902).

(2) P. 49. En particulier ceux qui ont opéré avec des fausses solutions relativement très pures, telles que le sulfure d'arsenic, même non dialysé.

réduisant de façon à les rendre comparables, les chiffres donnés par MM. Schultze, Linder et Picton, et Freundlich, chiffres indiquant la concentration d'électrolyte nécessaire pour flocculer le sulfure d'arsenic en fausse solution.

Dans l'avant-dernière colonne nous avons placé nos propres résultats se rapportant à la flocculation du sulfure d'arsenic, et dans la dernière, ceux qui se rapportent à la flocculation du ferrocyanure de cuivre.

Tableau II.

ÉLECTROLYTE.		SCHULTZE	LINDER ET PICKON.	FREUNDLICH.	RUSSENBERGER.	
Ion flocculateur.	Ion solubilisateur				Sulfure d'arsenic.	Ferrocyanure de cuivre.
H	Cl	4.680	5.130	4.290	5.000	3.500
H ₂	SO ₄	3.810	4.030	4.200	4.500	400
Na	Cl	7.660	9.020	7.120	10.000	9.000
Na ₂	SO ₄	5.180	5.960	»	5.200	3.800
K	Cl	9.300	8.550	6.910	7.000	4.000
K ₂	SO ₄	7.300	5.380	9.150	5.000	2.000
Mg	Cl ₂	100	100	100	80	100
Mg	SO ₄	301	183	113	190	210
Al	Cl ₃	8,8	5,38	13	20	12
Al ₂	SO ₄) ₃	3,3	3,22	»	5	3

On voit les différences importantes qu'il y a entre les résultats des différents auteurs; néanmoins, on constate que, dans toutes ces expériences, l'ordre de grandeur de la concentration d'électrolyte nécessaire pour produire la flocculation semble dépendre principalement de la valence de l'ion métal de chaque électrolyte.

Un tableau analogue nous indiquant les concentrations

d'électrolyte nécessaires pour produire la floculation d'une fausse solution d'oxyde de fer, par exemple, nous montrerait au contraire que ce sont les électrolytes ayant pour ion négatif des ions de même valence, qui nécessitent à peu près la même concentration d'électrolyte pour produire la floculation de cette fausse solution.

Ces faits ont été rapprochés pour la première fois par Hardy, du fait que les micelles de sulfure d'arsenic soumis à l'action d'un champ électrique se déplaçaient comme s'ils étaient électrisés négativement, tandis que ceux d'oxyde de fer, placés dans les mêmes conditions, se déplacent comme s'ils étaient électrisés positivement.

Hardy a appelé *ion flocculateur* l'ion de signe contraire à celui de la charge supposée des micelles et a énoncé le premier une loi que nous pouvons formuler ainsi :

La concentration d'un électrolyte, nécessaire pour produire la floculation, est d'autant plus faible que la valence de l'ion flocculateur de cet électrolyte est plus forte.

Il semble logique d'admettre que l'ion de même signe que la charge supposée des micelles a pour effet de permettre aux micelles de se maintenir en suspension dans le liquide ionisant, malgré l'action de la pesanteur, aussi l'a-t-on souvent appelé ion solubilisateur. Les théories actuelles tendent en général à admettre que les ions solubilisateurs « électrisent » le micelle, tandis que les ions flocculateurs le « déchargeraient » ; la floculation se produisant lorsque la force qui repousse deux micelles l'un de l'autre grâce à leur « électrisation », est devenue plus petite que la force due à la cohésion qui au contraire les attire l'un vers l'autre.

Poursuivant d'autres recherches, nous avons espéré mettre expérimentalement en évidence une influence de la valence des ions solubilisateurs sur le phénomène de la floculation, mais nous n'y avons pas réussi.

On voit aisément dans le tableau ci-dessus que l'ion solubilisateur semble dans certains cas faciliter, dans d'autres,

au contraire, retarder la floculation, lorsque sa valence augmente.

Par contre, la disposition des chiffres que nous avons indiquée ci-dessus nous a conduit à remarquer un fait qui, nous semble-t-il, n'avait pas encore été signalé jusqu'ici; c'est-à-dire : que, si l'on excepte les sels de potassium (1), tous les électrolytes ci-dessus peuvent se grouper suivant un certain ordre d'après leur pouvoir flocculateur vis-à-vis du sulfure d'arsenic, et que cet ordre est le même d'après les résultats des divers expérimentateurs :

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , H_2SO_4 , HCl , Na_2SO_4 , NaCl .

Cet ordre serait le même pour la floculation du sulfure de cadmium (manquent AlCl_3 , MgCl_2 et SO_4 , Na_2) après les résultats de M. Prost.

Il est encore le même pour la floculation du ferrocyanure de cuivre, d'après les résultats que nous croyons donner pour la première fois.

Il semble donc qu'on puisse s'attendre à le retrouver avec les chiffres se rapportant à la floculation des autres fausses solutions à micelles « négatifs », si l'on emploie la méthode des expérimentateurs cités dans le tableau. Par contre, lorsqu'on emploie la méthode de M. Quincke, les résultats diffèrent considérablement. M. Quincke lui-même a indiqué que : « l'ordre dans lequel se placent les substances d'après leur pouvoir clarifiant pouvait varier même lorsqu'on diluait simplement la fausse solution ».

Il semble que l'on doit admettre que l'« électrisation » des micelles dépend de la répartition des ions introduits ou présents dans le liquide intermicellaire, mais qu'à l'instant où

(1) L'irrégularité frappante et exceptionnelle des sels de potassium ne paraît pas provenir d'une erreur (accidentelle ou systématique); il nous semble qu'il faut l'attribuer à une action chimique du potassium sur l'électrolyte qui entoure déjà les micelles de sulfure d'arsenic ou sur ces micelles eux-mêmes; la composition du liquide intermicellaire et la structure des micelles devant varier d'un expérimentateur à l'autre, les différences s'expliqueraient aisément grâce à cette hypothèse.

l'on introduit une nouvelle quantité d'électrolyte, il puisse se produire une « décharge » partielle momentanée des micelles, suffisante dans certains cas pour permettre leur floculation, si elle a été assez rapide pour ne pas permettre aux ions de se répartir de façon à empêcher au contraire cette floculation. Expérimentalement, on constate en effet que, toutes conditions égales d'ailleurs, une fausse solution floccule d'autant plus difficilement que l'électrolyte ajouté est introduit plus lentement.

Lorsqu'on dilue la fausse solution avant d'y introduire rapidement l'électrolyte, la concentration finale restant la même, on obtient le même résultat que si l'on introduisait lentement l'électrolyte. De même, il n'est pas indifférent de verser la fausse solution dans l'électrolyte, ou au contraire l'électrolyte dans la fausse solution. Il est très facile de vérifier ces points, ils sont d'ailleurs bien connus. [Freundlich, *Zeitsch. f. Physik. Ch.*, 44, 129 (1903); Höber et Gordan, *Beitr. z. Chem. Physiol. Pathol.*, 5, 432 (1904); V. Henri, *Revue génér. des Sciences* (1904).]

Nous les avons particulièrement remarqués dans nos expériences de floculation du ferrocyanure de cuivre par le sulfate d'aluminium. Dans ces expériences, suivant la façon dont le mélange était opéré, il n'était pas rare de voir la même quantité de micelles présenter le même trouble au bout du même temps, pour des concentrations très variables de l'électrolyte, concentrations souvent *décuplées*, le volume final du mélange restant invariable.

III

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

LA MÉTHODE. — Les essais préliminaires que nous avons faits nous ont convaincu de l'utilité de certaines précautions

déjà indiquées pour la plupart, soit par M. Schultze, soit par MM. Prost, Linder et Picton, ou Freundlich.

Il importe en effet, pour que les résultats soient comparables, que :

1^o Le nombre total des micelles soit le même dans chaque expérience;

2^o Le volume final du mélange soit constant;

3^o Tous les mélanges soient effectués avec la même vitesse;

4^o Tous les mélanges soient agités de la même façon;

5^o Les liquides employés soient très purs;

En outre, comme nous nous proposons de rechercher une influence de la température sur le phénomène de la floculation, nous nous sommes astreint :

6^o A n'employer, aux températures élevées, que des ustensiles en verre insoluble;

7^o A faire chaque expérience à température constante.

Pour cela nous avons préparé pour chaque expérience deux tubes à essais en verre d'Iéna; ces tubes étaient plongés tous deux dans une cuve pleine d'eau, maintenue à la température désirée au moyen d'un thermo-régulateur (1); dans l'un nous versons une quantité déterminée (généralement 1 centimètre cube) de fausse solution, dans l'autre une quantité également invariable (généralement 5 centimètres cubes) de l'électrolyte à étudier. Lorsque les deux liquides avaient pris la température de la cuve, l'électrolyte était versé d'un seul coup dans la fausse solution; le tout était alors reversé : d'abord dans le tube ayant contenu primitivement l'électrolyte, puis de nouveau dans celui où s'était effectué le mélange. Il était alors laissé en observation dans la cuve jusqu'à ce qu'un trouble apparût. On notait l'intervalle de temps écoulé entre le moment où le mélange était effectué et celui où le trouble apparaissait. La même opération était répétée avec des concentrations différentes jusqu'à ce que nous obtenions une concentration produisant la floculation

(1) Ou à 0° au moyen d'un morceau de glace.

un temps déterminé (généralement 5 minutes) après que le mélange avait été fait.

C'est cette concentration que nous nous sommes proposé de comparer à celles obtenues de la même façon aux diverses températures.

La seule quantité qui, pour certains cas, n'est pas bien déterminée dans cette méthode, est inévitablement le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on fait le mélange et celui où le trouble apparaît.

En effet, si, dans la plupart des cas, le trouble du mélange se précise de suite après son apparition, et les flocons se forment aussitôt après, dans certains cas, au contraire, il est difficile d'apprécier : d'abord l'instant où le trouble se précise, ensuite celui où les flocons commencent à se former.

Nous nous sommes attaché surtout, dans ces cas, à déterminer les concentrations d'électrolytes nécessaires aux diverses températures pour produire dans le même temps le *même aspect trouble* de la fausse solution. Il nous faut indiquer d'ailleurs que la netteté de la floculation peut différer beaucoup d'une température à l'autre.

A titre d'exemple, nous avons indiqué dans la figure 7 le nombre de minutes qui s'écoulaient entre l'instant où nous avons introduit dans une fausse solution d'oxyde de fer une certaine quantité de chlorure de potassium, et celui où le mélange présentait un trouble appréciable.

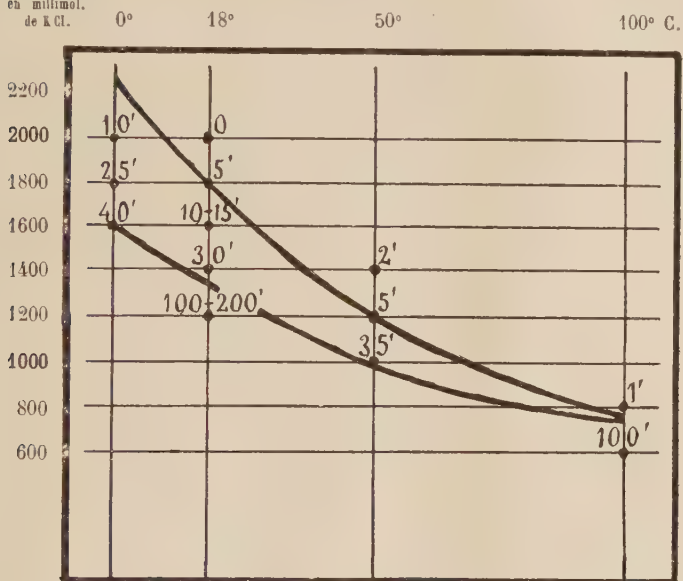
Les essais préliminaires ont été faits à la température du laboratoire, c'est-à-dire que les tubes à essais, avant et après le mélange, étaient plongés dans une cuve contenant de l'eau qui avait cette température.

Les deux tubes dont le contenu se rapprochait le plus de la concentration cherchée étaient ceux où la floculation se produisit en dix à quinze minutes et en cent à deux cents minutes (concentrations 1,600 et 1,200). Le trouble du contenu de ce dernier tube qui ne se modifiait que fort lentement, nous servit alors de point de comparaison pour établir nos autres chiffres; ainsi il fallut dix minutes pour qu'un mélange

de fausse solution d'oxyde de fer et de chlorure de potassium, à une concentration finale de 2,000 millimolécules de KCl, présentât à 0° un trouble analogue. Il en fallut cinq pour que le mélange à une concentration finale de 1,800 millimolécules de KCl présentât le même trouble à 18°, trente pour que celui à 1,400 millimolécules présentât le même trouble à 18°, etc., etc.

Concentration
du mélange
en millimol.
de KCl.

FIG. 7.



Si l'on joint par une ligne les concentrations où le même trouble se produit dans le même temps, on obtient la courbe des points de floculation aux diverses températures. Nous nous étions tout d'abord proposé d'étudier cette courbe, que nous avions supposée devoir être la même dans tous les cas, mais nous nous sommes bientôt aperçu qu'elle variait d'une fausse solution et d'un électrolyte à l'autre. Nous nous sommes alors proposé de rechercher dans quel cas elle était ascendante et dans quel cas descendante.

Pour cela nous nous sommes contenté de déterminer de la même manière que ci-dessus les points de floculation aux températures de 0° et de 50° centigrades.

L'exemple ci-dessus suffisant à indiquer notre façon de procéder, nous ne répéterons plus, dorénavant, à chaque concentration, le temps nécessaire pour que le trouble du mélange se produise, nous nous contenterons d'indiquer la concentration a nécessaire pour que le trouble se produise en cinq minutes à 0°, et celle b nécessaire pour que le même effet se produise à 50° centigrades.

Il semble que l'on caractérisera le mieux possible par un seul nombre l'allure de la courbe considérée, en divisant la différence $(a - b)$ des concentrations d'électrolytes nécessaires à la floculation aux températures extrêmes, par la valeur $\frac{a+b}{2}$ indiquant la facilité moyenne de floculation entre ces températures.

LES RÉSULTATS. — Nous avons donc introduit dans les tableaux III, IV, V et VI, outre les valeurs de a et de b , les valeurs de la fonction $200 \frac{a-b}{a+b}$.

On voit de suite que lorsque les valeurs de $200 \frac{a-b}{a+b}$ sont négatives, la courbe est ascendante, tandis qu'elle est descendante lorsque les valeurs sont positives.

Le premier point que nous pouvons donc constater, c'est que d'après l'ensemble des résultats obtenus, il semble impossible de prévoir quand la courbe sera ascendante ou descendante.

Si maintenant nous consultons les tableaux V et VI, nous voyons que :

De deux électrolytes qui ont pour ion floculateur le même métal, dans tous les cas, celui dont l'ion solubilisateur a le plus de valences est aussi celui pour lequel la valeur de la fonction $200 \frac{a-b}{a+b}$, est la plus petite, algébriquement.

Ainsi le tableau VI (floculation du ferrocyanure de cuivre)

Tableau III.

FLOCCULATION DE DIVERSES FAUSSES SOLUTIONS D'OXYDE DE FER
PAR LES MÊMES ÉLECTROLYTES.

ÉLECTROLYTE AJOUTÉ.		<i>a</i>	<i>b</i>	$200 \frac{a-b}{a+b}$
Ion solubilisateur.	Ion floculateur.	CONCENTRATION nécessaire pour produire le trouble à 0°.	CONCENTRATION nécessaire pour produire le trouble à 50°.	
Échantillon A (non dialysé).				
K ₂ SO ₄		4	5	- 22
Idem (dilué au 1/5 de sa concentration primitive en micelles).				
K ₂ SO ₄		10	9,8	+ 2
Idem (dilué au 1/10 de sa concentration primitive en micelles).				
K ₂ SO ₄		13	11	+ 17
Échantillon B (dialysé).				
K ₂ SO ₄		9	5,5	+ 48
Échantillon C ₁ (formé à chaud, puis dialysé).				
K ₂ SO ₄		10	6	- 50
Na Cl		2.000	1.100	- 58
Échantillon C ₂ (formé à chaud, puis dialysé).				
Na Cl		5.000	2.020	- 86

Tableau IV.

FLOCCULATION DE DIVERSES FAUSSES SOLUTIONS DE FERROCYANURE
DE CUIVRE PAR LES MÊMES ÉLECTROLYTES.

Ion floculateur.	Ion solubilisateur.	<i>a</i>	<i>b</i>	$200 \frac{a-b}{a+b}$
<i>Échantillon I, préparé à l'aide de nitrate de cuivre (conductivité = 0,80).</i>				
K Cl		1.800	1.800	0
Ba (OH) ₂		24	20	+ 18
<i>Idem, dilué à la moitié de sa concentration primitive en micelles.</i>				
Ba (OH) ₂		25	20	+ 22
<i>Échantillon II, préparé à l'aide de sulfate de cuivre (conductivité = 1,34).</i>				
Zn (NO ₃) ₂ *		8	12	- 40
<i>Idem, dilué au 1/20 de sa concentration primitive en micelles (conductivité = 0,28).</i>				
Zn (NO ₃) ₂		3,1	3,5	- 12
* A chaud semble avoir une action chimique sur les micelles.				

nous montre que la valeur de la fonction $200 \frac{a-b}{a+b}$ est plus petite pour le sulfate de potassium (27) que pour le chlorure de même métal (46), plus petite encore pour le citrate (0), et encore plus petite pour le ferrocyanure (— 25).

En d'autres termes, on voit que :

Pour tous les électrolytes étudiés, la floculation s'est produite à chaud, par rapport aux conditions dans lesquelles elle s'est effectuée à froid, d'autant plus difficilement que la valence de l'ion solubilisateur était plus grande, les autres conditions restant égales.

Cette règle est rendue encore plus plausible par les résultats des tableaux III et IV (floculation d'oxyde de fer plus ou moins dialysé, et de ferrocyanure de cuivre préparé tantôt à l'aide de nitrate, tantôt à l'aide de sulfate de cuivre) : on voit en effet dans ces tableaux que les valeurs de la fonction $200 \frac{a-b}{a+b}$ sont d'autant plus grandes pour le même électrolyte, que la fausse solution à laquelle il a été ajouté était plus pure, ou encore :

Que la floculation s'est produite à chaud par rapport aux conditions dans lesquelles elle s'est effectuée à froid, d'autant plus facilement que la fausse solution contenait une concentration plus faible en électrolyte (grâce : soit à la dilution, soit à la dialyse).

Or l'électrolyte que contenait la fausse solution était évidemment un électrolyte dont l'ion solubilisateur avait plus d'effet que l'ion floculateur, puisque les micelles ne floclaient pas spontanément.

Les deux propositions ci-dessus semblent donc nous conduire vers une seule et même conclusion :

La floculation se produit à chaud par rapport à la façon dont elle s'effectue à froid, d'autant plus facilement que les ions solubilisateurs de l'électrolyte que contient la fausse solution, sont moins actifs (1), toutes conditions égales d'ailleurs.

(1) On peut considérer que l'activité d'une catégorie d'ions dépend du nombre et de la valence des ions de cette catégorie.

Tableau V.

FLOCULATION DE LA MÊME FAUSSE SOLUTION
DE SULFURE D'ARSENIC (DIALYSÉE)
(CONDUCTIVITÉ = 0,94) PAR DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES

ÉLECTROLYTE AJOUTÉ		CONCENTRATION NÉCESSAIRE en millimolécules, pour que le même trouble se produise en 5 minutes, à		200 $\frac{a-b}{a+b}$
Ion floculateur.	Ion solubilisateur.	0°	50°	
H	Cl	5.100	5.000	2
H ₂	SO ₄	4.500	4.500	0
Na	Cl	10.000	10.000	0
Na ₂	SO ₄	5.000	5.500	— 9
Na ₃	C ₆ H ₅ O ₇	8.000	9.000	— 12
Na ₄	P ₂ O ₇	3.000	5.000	— 50
K	Cl	7.000	7.000	0
K ₂	SO ₄	4.800	5.000	— 4
K ₃	C ₆ H ₅ O ₇	4.200	4.900	— 15
K ₄	FeCy ₆	2.700	3.200	— 17
Mg	Cl ₂	80	75	6
Mg	SO ₄	190	185	3
Al	Cl ₃	21	20	5
Al ₂	(SO ₄) ₃	4,9	4,9	0

Tableau VI.

FLOCULATION D'UN MÊME ÉCHANTILLON DE FAUSSE SOLUTION
DE FERROCYANURE DE CUIVRE (DIALYSÉE)
(CONDUCTIVITÉ = 0,71) PAR DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES

ÉLECTROLYTE AJOUTÉ		CONCENTRATION NÉCESSAIRE en millimolécules, pour que le même trouble se produise en 5 minutes, à		200 $\frac{a-b}{a+b}$
Ion floculateur.	Ion solubilisateur.	0°	50°	
H	Cl	3.800	2.500	+ 41
H ₂	SO ₄	400	280	+ 35
Na	Cl	9.000	7.000	+ 25
Na ₂	SO ₄	3.800	3.800	0
Na ₃	C ₆ H ₅ O ₇	8.500	10.000	— 16
K	Cl	4.000	2.500	+ 46
K ₂	SO ₄	2 100	1.600	+ 27
K ₃	C ₆ H ₅ O ₇	7.500	7.500	0
K ₄	FeCy ₆	7.000	9.000	— 25
Mg	Cl ₂	100	90	+ 10
Mg	SO ₄	210	200	+ 5
Mg ₂	FeCy ₆	80	80	0
Al	Cl ₃	12,5	8,5	+ 38
Al ₂	(SO ₄) ₃	3	40	— 171

DISCUSSION. — Il nous faut maintenant indiquer les erreurs d'expériences possibles, et examiner si nos chiffres, après avoir été corrigés d'une quantité équivalente à cette erreur, dans le sens le plus défavorable à nos conclusions, continueraient à vérifier ces conclusions.

Nous avons déjà indiqué ci-dessus la difficulté qu'il y avait à déterminer le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on a fait le mélange et celui où le trouble apparaît; du fait de cette difficulté, la concentration de l'électrolyte nécessaire pour produire le trouble en un temps donné peut, dans certains cas (les plus défavorables), n'être déterminée qu'avec une approximation de 10 %.

Les autres quantités (volume de la fausse solution, dosage de l'électrolyte ajouté, température) sont toutes très aisément appréciées à un centième près. Il y avait donc lieu de ne tenir compte que de l'erreur possible sur la concentration finale en électrolyte. Pour cela nous avons donné nos résultats à l'aide de deux chiffres significatifs seulement; au maximum, et exceptionnellement, trois. L'erreur possible dans les expériences n'est donc pas plus grande que celle que laissent entrevoir les chiffres de nos tableaux.

Or il est facile de voir que nos conclusions ne peuvent être contestées, dans aucun des cas cités ci-dessus, même si l'on ne conserve que deux chiffres significatifs pour les valeurs de a et de b .

Nous pouvons donc dire que nos conclusions sont vérifiées par tous les résultats que nous avons obtenus, même si l'on tient compte de l'erreur possible sur ces résultats.

D'ailleurs, en admettant même qu'une telle correction eût laissé subsister un doute dans certains cas, nous aurions eu le droit de bénéficier de ce doute en faveur de nos conclusions, parce que nos chiffres n'ont subi aucune altération due à une idée préconçue. En effet, les expériences ont toutes été faites, et les chiffres déterminés, avant que nous ayions la moindre idée de ce qu'allaient être nos conclusions. L'ordre

dans lequel nous avons fait nos expériences, aussi bien que celui dans lequel nous avons tout d'abord groupé nos résultats, nous ont longtemps masqué nos conclusions actuelles.

IV

LA GROSSEUR DES MICELLES

Au cours de nos recherches sur les fausses solutions nous nous sommes proposé d'examiner quelle pouvait être la masse d'un micelle.

GROSSEUR D'UN MICELLE EN SUSPENSION DANS LE LIQUIDE.

— La méthode la plus simple qui se présentait, était de peser le résidu solide d'un volume connu de la fausse solution, évaporée à sec, d'en déduire la masse totale des micelles contenus dans un volume de la fausse solution suffisamment petit pour pouvoir évaluer approximativement le nombre de micelles qui y était contenus, et diviser ensuite cette masse totale par le nombre de micelles comptés dans le volume en question.

Une première série d'expériences nous ayant donné des dimensions variant de 0,3 à 0,6 μ , pour le diamètre des micelles des fausses solutions étudiées, nous avons publié ces résultats, les résumant dans cette phrase : les diamètres des micelles sont à peu près de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de la lumière (1).

Les objections qui nous ont été faites depuis cette époque nous ont conduit à faire de nouvelles expériences.

(1) 0,423 (violet), à 0,620 (rouge). *Archives des Sciences nat. de Genève*, t. XIX, mars 1905.

Tableau VIII.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.		OXYDE DE FER.			SULFURE D'ARSENIC.					
		ÉCHANTILLON I.			ÉCHANTILLON II.					
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
P = Poids en gr. du résidu sec obtenu par l'évaporation de 100 centimètres cubes de fausse solution...	0,25				0,42			0,45		
$P \times 60.10^{-12}$ = Poids total en gr. des $N \times V$ micelles contenues dans 60.000 μ^2 de la fausse solution.....	15.10^{-12}				$7.2.10^{-13}$			9.10^{-12}		
N = Évaluation du nombre des micelles contenues dans 60.000 μ^2 de la fausse solution diluée.....	20	4	4	4	1	25	25	40	40	
$P \times 60.10^{-12}$ = Poids en gr. de chaque micelle.....	$0.75.10^{-12}$	4.10^{-12}	4.10^{-12}	$4.5.10^{-12}$	$0.048.10^{-12}$	$0.072.10^{-12}$	$0.048.10^{-12}$	$4.13.10^{-12}$	$0.9.10^{-12}$	
D = Densité approximative des micelles..	5				3			3		
$\frac{P}{N \cdot V \cdot D} \times 60.10^{-12}$ = Volume en cm^3 d'un micelle	$0.45.10^{-12}$	$0.20.10^{-12}$	$0.30.10^{-12}$	$0.30.10^{-12}$	$0.016.10^{-12}$	$0.024.10^{-12}$	$0.016.42.10^{-12}$	40.10^{-12}	20.10^{-12}	
$\sqrt[3]{\frac{P}{N \cdot V \cdot D}}$ = Diamètre en μ d'un micelle supposé cubique.....	0.53	0.58	0.67	0.6	0.25	0.29	0.25	0.34	0.31	0.3

Nous avons premièrement évalué le nombre de micelles de diverses fausses solutions que l'on pouvait apercevoir dans un carré mesurant $20\ \mu$ de côté (ce qui fait, si l'on admet que l'épaisseur de la couche liquide est de $0\ \text{mm.},15$, un volume de $60,000\ \mu$, soit les 60 millionièmes d'un millimètre cube, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes contiendraient $\frac{10^{11}}{6}$ de ces volumes), et deuxièmement pesé le résidu sec de 100 centimètres cubes de fausse solution.

Les 100 centimètres cubes étaient prélevés au moyen d'un siphon au milieu d'un litre de fausse solution ayant reposé plusieurs jours. Le liquide nécessaire aux préparations microscopiques était prélevé sur les 100 centimètres cubes.

Les résultats de cette méthode réunis dans les tableaux ci-contre, nous indiquent, pour le diamètre des micelles des fausses solutions que nous avons étudiées, des dimensions atteignant les longueurs d'onde de la lumière (excepté pour les micelles d'argent préparés par la méthode de M. Bredig).

Or la théorie des petites images du microscope indique que l'on cesse d'apercevoir un objet dans un microscope muni du dispositif ordinaire d'éclairage lorsque cet objet est plus petit que $0,2\ \mu$. Comme l'on n'aperçoit pas en général les micelles par le microscope, on a souvent dit que leur diamètre devait être inférieur à $0,2$ ou du moins à $0,3\ \mu$.

Les résultats de nos expériences seraient donc en contradiction avec cette assertion.

Ils ne sont cependant pas en contradiction avec les faits si : 1^o l'on se rappelle que M. Picton a *vu* au microscope, avant les expériences de MM. Siedentopf et Zsigmondy, les micelles de certaines fausses solutions (v. p. 13);

2^o Si l'on tient compte de ce que relativement peu d'observateurs se servent d'objectifs pouvant distinguer des objets de $0,25\ \mu$;

3^o Si l'on considère enfin que la théorie des petites images du microscope ne tient compte ni de l'éblouissement de l'œil par les rayons éclairant la préparation, ni de la persistance

de l'impression sur la rétine, de l'image du fond lumineux sur lequel se déplace le micelle. Il faudrait en effet, pour que l'œil puisse percevoir une tache noire sur le fond clair, qu'un espace de 0,2 à 0,3 μ soit obscurci pendant 1/20^e de seconde (durée de persistance de l'impression rétinienne); or les micelles ayant, grâce au mouvement brownien, une vitesse d'au moins 4 μ par seconde, soit 4/20^e de μ par vingtième de seconde, ils devraient avoir au moins 0,4 à 0,5 μ de diamètre pour être discernés de ce fait par les plus puissants microscopes.

Il nous semble donc que la méthode employée a bien pu donner les véritables dimensions des micelles étudiés.

GROSSEUR DES MICELLES FLOCULÉS. — Une autre méthode va nous donner la grosseur des micelles floculés.

On sait qu'un floculat occupe dans le liquide qui contenait les micelles un volume relativement considérable par rapport au volume de ce floculat desséché. Il semble logique d'attribuer cette différence de volumes à la distance qui sépare les noyaux des micelles floculés les uns des autres grâce aux ions du revêtement : ions qui ne sont pas nécessairement en contact immédiat avec le noyau.

Lorsque le floculat est desséché, cette distance devient négligeable. On peut donc poser que le rapport du cube de cette distance au volume d'un micelle est égal au rapport des deux volumes du floculat.

Soit x le diamètre d'un micelle, l cette distance, $\frac{V}{v}$ le rapport des volumes, on a

$$\frac{l^3}{x^3} = \frac{V}{v}.$$

Une dizaine de mesures nous ont donné pour $\frac{V}{v}$ dans le cas de fausses solutions d'oxyde de fer, des mesures comprises en 50 et 150. Les distances des deux micelles facilement estimées à l'aide du microscope étaient, en général, de 2 μ , d'où nous tirons :

$$x_{\text{moyen}} = \sqrt[3]{\frac{v}{V}} l^3 = \sqrt[3]{\frac{8}{100}} = 0\mu,43.$$

Ce résultat est comparable aux précédents. Nous ne pouvons cependant affirmer que cette méthode nous indique le volume des micelles en suspension, car, comme nous l'a fait remarquer M. J. Perrin, les micelles floculés peuvent différer totalement des micelles en suspension (1).

V

DÉPLACEMENT DES MICELLES DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Nous avons également été conduit à faire quelques recherches sur le transport des micelles dans un champ électrique.

L'appareil dont nous nous sommes servi (voir Fig. 8 ci-contre), imaginé par M. J. Perrin, a pour principal avantage de permettre le déplacement des micelles dans un liquide de composition presque rigoureusement uniforme en chaque point; en effet, les produits de l'électrolyse amassés près des électrodes H et I peuvent diffuser dans une grande quantité de liquide placée au-dessus, tandis que dans les appareils généralement employés pour de telles mesures, les produits de l'électrolyse restent concentrés dans une portion du liquide que les micelles finissent par atteindre.

(1) Il se pourrait en effet que, lors de la floculation, les noyaux « tas de sable » (V. p. 32) puissent se dédoubler ou au contraire se réunir, donnant alors naissance à deux micelles ou au contraire condensant plusieurs micelles en un seul. Ces phénomènes ont plus de chance encore de se produire lorsqu'on dilue la fausse solution. Nous n'avons jamais pu les constater lorsque nous observions sous le microscope des fausses solutions diluées une, deux, jusqu'à vingt-cinq fois leur volume.

Il est impossible de conclure si les fausses solutions que nous avons observées ne contenaient pas de micelles « tas de sable », ou si de tels micelles ne se dédoublent pas; nous ne pouvons donc décider si les micelles floculés sont identiques ou non aux micelles en suspension.

L'appareil étant presque entièrement rempli d'eau, le tube du robinet K est mis en communication avec le vide, celui du robinet C avec la fausse solution à étudier, la pression atmosphérique fait monter la fausse solution dans les deux tubes A et B; lorsqu'elle a atteint une hauteur convenable, les robinets K et C sont fermés, puis les robinets L et M ouverts, pour permettre le dégagement des gaz produits par l'électrolyse.

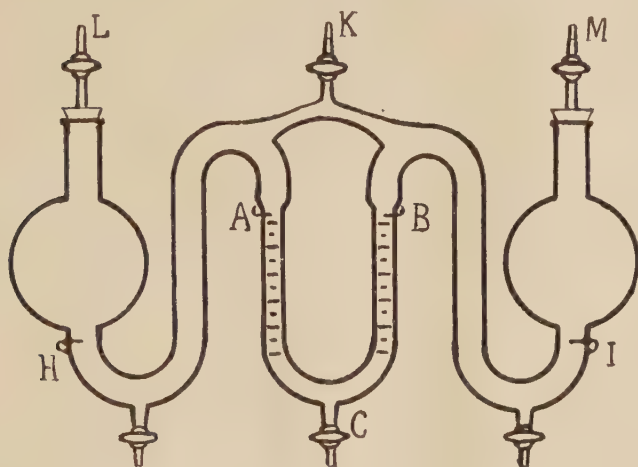


FIG. 8.

APPAREIL DE M. J. PERRIN.

L'expérience peut alors commencer, on applique le courant aux bornes H et I, tandis qu'on mesure le champ produit entre les électrodes A et B au moyen d'un électromètre statique ou d'un galvanomètre muni d'une très grande résistance (par exemple un trait de graphite sur une plaque de verre). Le déplacement des micelles est exactement repéré grâce aux divisions des tubes A et B.

Une légère modification de cet appareil (Fig. 9) permet un remplissage plus rapide et facilite l'expérience. En effet, le plus léger choc produit dans l'appareil primitif une dénivellation relativement grande dans les tubes L et M; cette déni-

vellation occasionne de nombreuses oscillations du liquide, oscillations dont le principal effet est de troubler la netteté des surfaces de séparation entre la fausse solution et l'eau; dans l'appareil modifié, le même choc produit une dénivella-

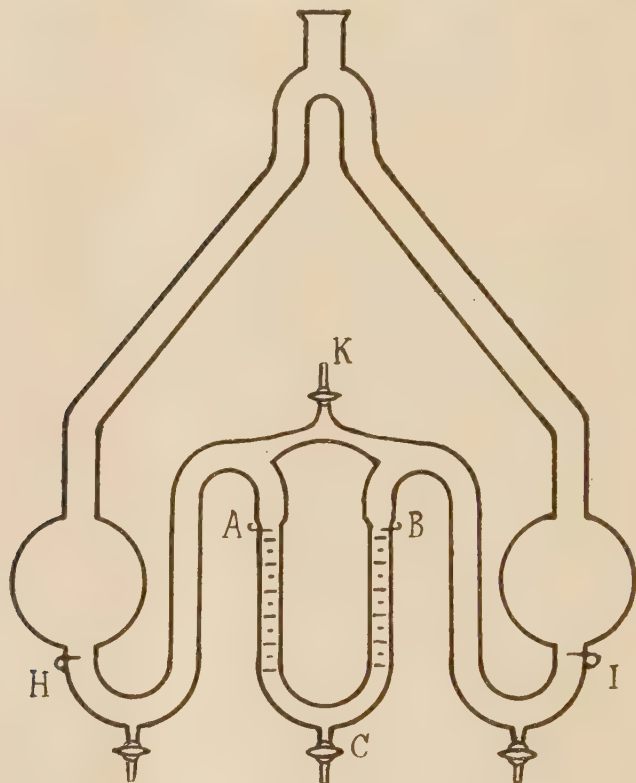


FIG. 9.
APPAREIL MODIFIÉ.

tion beaucoup moins grande, si l'on a soin de remplir l'appareil jusqu'en O. Les surfaces de séparation restent nettes presque indéfiniment malgré les secousses inévitables. En outre, dans l'appareil primitif, lorsqu'après l'introduction de la fausse solution, on ouvre les robinets L et M, il se produit toujours des oscillations dues au fait que la pression de

l'air au-dessus de l'eau est tantôt plus forte, tantôt plus faible, à gauche qu'à droite.

Dans l'appareil modifié, les deux tubes communiquant, la pression est toujours la même des deux côtés, et il ne se produit rien lorsqu'on enlève le bouchon qui empêcherait le dégagement des gaz produits par l'électrolyse.

Notre but était de rechercher l'influence de la nature et de la concentration des électrolytes ajoutés à la fausse solution, sur le sens et l'intensité du déplacement des micelles. Nos expériences ne sont pas encore assez nombreuses pour que nous puissions en tirer des conclusions rigoureuses.

Un point cependant nous paraît hors de doute, et bien que nous n'en ayons pas encore étudié tous les détails, nous croyons devoir le signaler, parce qu'il vient contredire une opinion qui s'est accréditée grâce à une généralisation des lois de l'osmose : c'est le fait que l'intensité du déplacement des micelles n'est pas proportionnelle à l'intensité du champ auquel ils sont soumis.

Nous avons établi pour un certain nombre de fausses solutions le rapport du déplacement des micelles à la différence du potentiel mesuré aux bornes A et B. Les chiffres obtenus, qui auraient tous dû être égaux si le déplacement avait été proportionnel à l'intensité du champ, ont été d'autant plus grands que la différence du potentiel était plus grande.

Ainsi le rapport a été pour une fausse solution de sulfure d'arsenic

Avec 64 volts (aux bornes H I).....	1,68
» 100 volts.....	2,6

Une autre fausse solution de sulfure d'arsenic nous a donné

Avec 60 volts.....	1,40
» 100 volts.....	2,38

Une autre encore

Avec 70 volts.....	2,32
» 100 vols.....	3,37

Une autre

Avec 50 volts.....	2,18
» 100 volts.....	2,75

pour une fausse solution de ferrocyanure de cuivre

Avec 50 volts.....	0,10
» 200 volts.....	0,20

Toutes ces fausses solutions contenaient une proportion plus ou moins grande d'électrolyte que nous leur avons ajouté.

Mais le même phénomène s'observe avec des fausses solutions très pures, on s'en convaincra facilement en jetant les yeux sur le tableau ci-contre que nous avons extrait tel quel d'un mémoire de MM. W. R. Whitney et J. C. Blake (*Journal of the American Chemical Society*, XXVI, p. 1350, 1904). Les chiffres ci-dessous se rapportent à une fausse solution très pure d'or.

No.	APPLIED electromotive in volts.	TIME intervals in minutes.	DISTANCE intervals in centimeters.	RATE in centimeters per hour.
1	110	10	0,75	4,5
2	220	10	1,8	10,8
3	110	10	0,8	4,8
4	220	10	1,7	10,2
5	110	10	0,9	5,4
6	220	10	1,75	10,5
7	110	10	0,75	4,5
8	220	10	1,50	9,0
9	110	20	1,10	3,3
10	220	26 *	3,50	8,1
11	110	9	0,50	3,3
12	220	10	1,15	6,9
13	110	10	0,40	2,4

Les différences ne sont plus en moyenne que de $1/10$, mais elles sont néanmoins certaines. Elles étaient assez faibles pour que les auteurs aient pu conclure que le déplacement des micelles était proportionnel à l'intensité du champ. Cette opinion était d'ailleurs déjà accréditée parce que dans l'osmose électrique le déplacement du liquide par rapport à la paroi poreuse a été trouvé proportionnel à l'intensité du champ, et qu'il était naturel de comparer à ce phénomène celui du déplacement des micelles par rapport au liquide.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juin 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie et pouvoir réfringent d'une substance.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juin 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

I. — Aperçu historique et principales définitions.....	9
II. — Composition des micelles.....	21
III. — Les propriétés négatives.....	26
Applications de nos connaissances sur les fausses solutions.	33

MÉTHODES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Opérations préliminaires.....	39
II. — Détermination du point de floculation.....	44
III. — Influence de la température.....	50
IV. — La grosseur des micelles.....	59
V. — Déplacement des micelles soumis à l'action d'un champ électrique.....	64

B — 6991. — Imprimerie MOTTEROZ et MARTINET, 7, rue Saint-Benoît, Paris
